

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM**

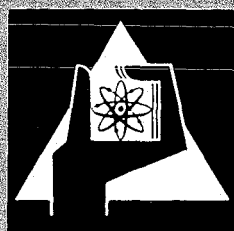
**KARLSRUHE**

September 1971

KFK 1429

Projekt Spaltstoffflußkontrolle

**JAHRESBERICHT 1970**



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE

Als Manuskript vervielfältigt

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.  
KARLSRUHE

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

September 1971

KFK 1429

Projekt Spaltstoffflußkontrolle

Jahresbericht 1970

Gesellschaft für Kernforschung mbH., Karlsruhe





Dieser Bericht wurde zusammengestellt

von

G. Bork

und enthält Beiträge von

R. Avenhaus<sup>1</sup>, A.v.Baekmann<sup>3</sup>, W. Bartscher<sup>4</sup>, W. Beyrich<sup>5</sup>,  
G. Bork<sup>1</sup>, H. Braun<sup>4</sup>, A. Cricchio<sup>4</sup>, R.De Meester<sup>4</sup>,  
E. Drosselmeyer<sup>1</sup>, E. Gantner<sup>3</sup>, F. Gérin<sup>4</sup>, D. Gupta<sup>1</sup>,  
A. Hagen<sup>1</sup>, A.H. Hawa<sup>3</sup>, K. Kammerichs<sup>4</sup>, L. Koch<sup>4</sup>,  
R. Kraemer<sup>1</sup>, E. Mainka<sup>3</sup>, D. Nentwich<sup>1</sup>, J. Neuber<sup>3</sup>,  
M. Romkowski<sup>4</sup>, H. Ruf<sup>3</sup>, H.A. Tasman<sup>4</sup>, C. Weitkamp<sup>2</sup>,  
H. Wertenbach<sup>3</sup>, M. Wilhelmi<sup>3</sup>

Die von den Firmen

AEG

ALKEM

INTERATOM

durchgeführten Arbeiten am Projekt Spaltstoffflußkontrolle sind ebenfalls enthalten.

<sup>1</sup> Gesellschaft für Kernforschung mbH., Institut für Angewandte Reaktorphysik

<sup>2</sup> Gesellschaft für Kernforschung mbH., Institut für Angewandte Kernphysik

<sup>3</sup> Gesellschaft für Kernforschung mbH., Institut für Radiochemie

<sup>4</sup> Europäisches Institut für Transurane

<sup>5</sup> EURATOM, delegiert zur Gesellschaft für Kernforschung mbH.



Der vorliegende Bericht beschreibt die Arbeiten am Projekt Spaltstoffflußkontrolle, die von den an diesem Projekt beteiligten Instituten der Gesellschaft für Kernforschung, Karlsruhe, und dem Europäischen Institut für Transurane sowie einigen Industriefirmen im Jahr 1970 durchgeführt wurden.



<u>Inhaltsübersicht</u>	Seite
<u>Abschnitt I</u>	
1. Einführung	1
2. Systemanalyse	3
2.1 Allgemeines	3
2.2 Untersuchungen zum Überwachungsaufwand	3
2.3 Entwicklung von Methoden und Maßnahmen	7
2.4 Anlagenauslegung und Dichtigkeitsmaßnahmen	15
3. Integrale Experimente	22
3.1 Experiment Mol III	22
3.2 Interlaboratoriumstests	30
3.3 Integrale Experimente an Reaktoren	36
4. Entwicklung von Maßnahmen in Kernanlagen	37
4.1 In Kernkraftwerken mit Leichtwasserreaktoren	37
4.2 In Kernkraftwerken mit Schnellen Brutreaktoren	42
4.3 In speziellen Anreicherungsanlagen	46
Literaturverzeichnis zu den Kapiteln 1-4	47
<u>Abschnitt II</u>	
5. Zerstörungsfreie Methoden	50
5.1 Verzögerte $\gamma$ -Strahlung im Millisekundenbereich	53
5.2 Verzögerte $\gamma$ -Strahlung im Minutenbereich	59
5.3 Neutroneneinfang-Gammastrahlung	60
5.4 Radioaktive Eigenstrahlung	66
5.5 Homogenitätsprüfung durch kombinierte Messung von charakteristischer $\gamma$ - und Röntgenstrahlung	67
5.6 Neutronen-Koinzidenzmessungen	68
5.7 Messungen mit Antimon-Beryllium-Neutronen	70
5.8 Reaktivitätsmessungen	72
5.9 Abfallmessungen mit verzögerten Neutronen	74
5.10 Abfallmessungen mit passiven Verfahren	76
5.11 Kalorimeter	78
5.12 Bremszeitspektrometer	85
5.13 Gamma-Schleusen	94
Literaturverzeichnis zu Kapitel 5	98
Verzeichnis der Abbildungen zu Kapitel 5	101

Abschnitt III

6. Direkte Verfahren	103
6.1 Serviceleistungen	104
6.1.1 Serviceanalysen des Europäischen Instituts für Transurane im Rahmen der Mol-Experimente	104
6.1.2 Serviceanalysen der Analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie	107
6.2 Entwicklung direkter Verfahren	113
6.2.1 Automatisierung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse	113
6.2.2 Automatisierung der Uran- und Plutoniumkon- zentrationbestimmungen durch Röntgenfluores- zenzanalyse	155
6.2.3 Erarbeitung der Grundlagen für die Automatisierung der emissionsspektrometrischen Isotopenbestimmung in Kernbrennstoffen	163
6.2.4 Isotopenkorrelationen	168
6.2.5 Sonstige analytische Verfahren	174

Abschnitt IV

7. Internationale Zusammenarbeit	181
7.1 Assoziation GfK-EURATOM	181
7.2 Symposium der IAEA in Karlsruhe	181
7.3 Zusammenarbeit mit der IAEA	182

## Abschnitt I

1. Einführung  
(G.Bork, IAR, D.Gupta, IAR)
2. Systemanalyse  
(R.Avenhaus, E.Drosselmeyer, D.Gupta, A.Hagen, D.Nentwich,  
alle IAR)
3. Integrale Experimente  
(W.Beyrich, EURATOM, delegiert zu GfK, A.Hagen, IAR,  
R.Kraemer, IAR)

---

4. Entwicklung von Maßnahmen in Kernanlagen  
(G.Bork, IAR, D.Gupta, IAR unter Verwendung von Beiträgen  
der Firmen AEG und INTERATOM)





Jahresbericht 1970  
des Projektes Spaltstoffflußkontrolle

1. Einführung

Die ersten Anfänge des Projektes reichen bis in das Jahr 1967 zurück. Damals wurde erkennbar, daß die Entwicklung der Kernenergie aus dem rein wissenschaftlichen Bereich in den der kommerziellen Nutzung überging. Die vielen Reaktoren, die damals in Auftrag gegeben bzw. im Bau waren, ließen eine recht genaue Abschätzung der Menge des zu ihrem Betrieb erforderlichen spaltbaren Materials zu. Allein in den USA wurden für die seinerzeit festbestellten Reaktoren 4000 t Uran mit 3 % U-235 benötigt und etwa weitere 1000 t, um den gesamten Brennstoffzyklus zu füllen, das entspricht einer Menge von 150 t U-235, während die USA in der ganzen Zeit zwischen 1956 und 1965 nur etwa 6 t U-235 an 25 Länder zu wissenschaftlichen Zwecken zur Verfügung gestellt und umfangreiche Kontrollanlagen damit verbunden hatten. Für die großen Mengen spaltbaren Materials, die jetzt in Umlauf kamen und die sich mit fortschreitender Entwicklung ständig vergrößern würden, mußte ein neues Überwachungssystem, das effektiv sein sollte, ohne eine wirtschaftliche Behinderung zu verursachen, ausgearbeitet werden. Es war dabei zu berücksichtigen, daß sich der Spaltstoff von nun an nicht mehr nur in einzelnen wenigen Forschungsreaktoren befand, sondern einen ganzen Zyklus technischer Anlagen zu durchlaufen hat, und man mußte auch die Gesichtspunkte des normalen industriellen Wettbewerbs in Betracht ziehen. In einer Vorprojektstudie [1] wurden die sich aus dieser Aufgabenstellung entwickelnden Probleme aufgezeigt. Daraus ergab sich eine Aufteilung der Projektstätigkeiten in die folgenden Sachgebiete:

- a) Systemanalyse
- b) Entwicklung von Meßmethoden
- c) Entwicklung von Containmentmaßnahmen
- d) Integrale und andere Experimente

Zu a) Unter dem Sachgebetsbegriff Systemanalyse werden Untersuchungen zu folgenden Hauptthemen zusammengefaßt: Systemanalytische Betrachtung des Brennstoffzyklus, Entwicklung möglicher Überwachungsstrategien unter Berücksichtigung der oben erwähnten Zielsetzung, Konzept der strategischen Punkte, Untersuchungen zur Kosteneffektivität der Überwachungsmaßnahmen, Sammlung und Auswertung von Betriebs- und Kostendaten in- und ausländischer Kernenergieanlagen mit längerer Betriebserfahrung, Gewinnung von Kriterien für zu stellende Genauigkeitsanforderungen an Messungen, Optimierung des gesamten Überwachungssystems auch

unter Verwendung von Simulationsverfahren.

Zu b) Zur Zeit des Projektbeginns war kein Meßverfahren bekannt, welches die für ein Überwachungssystem zu fordernden Bedingungen der weitgehenden Betrugssicherheit, der hinreichenden Meßgenauigkeit, der Unanfälligkeit gegen systematische Fehler und der Fähigkeit, möglichst detaillierte Informationen über die Zusammensetzung des Brennstoffs zu liefern, hätte erfüllen können. Infolgedessen mußten diese Verfahren und die entsprechenden Geräte entwickelt werden. Das geschah zum einen Teil in den Instituten IAK, INR, IRCh und TU allein, zum anderen Teil in enger Zusammenarbeit mit der Industrie aufgrund von Entwicklungsverträgen. Zur ersten Art gehören z.B. die Methoden mittels  $\gamma$ -Spektroskopie und induzierter Neutronen, Messungen von verzögerten und prompten Spaltneutronen sowie im Bereich der direkten Verfahren die verschiedenen spektroskopischen Methoden. In Zusammenarbeit mit der Industrie wurden im wesentlichen die Kalorimetrie, das Bremszeitspektrometer sowie Möglichkeiten der Spaltstoff-erfassung in Abfällen kerntechnischer Betriebe entwickelt.

Zu c) Das Konzept der strategischen Punkte kann nur dann effektiv sein, wenn die Bereiche zwischen diesen Punkten gegen Abzweigungen dicht sind. Deshalb wurde den Bemühungen, diese Dichtigkeit zu gewährleisten, von Anfang an große Aufmerksamkeit gewidmet. Nach grundlegenden Studien bereits bestehender Anlagen konzentrierte sich die Hauptaktivität in diesem Projektbereich auf die Ausarbeitung von Referenzentwürfen für neue kerntechnische Anlagen, auf die Entwicklung von verbesserten Containmentmaßnahmen, wie Fernsehüberwachung, Ultrarotbarrieren etc. sowie auf Maßnahmen zur Versiegelung und Identifikation von Brennelementen. Alle diese Themen wurden gemeinsam mit der Industrie behandelt.

Zu d) Es erwies sich als unerläßlich, die mehr theoretisch erarbeiteten Maßnahmen und Methoden auch in der Praxis an bestehenden Anlagen zu erproben. Deshalb wurden in der Vergangenheit 5 integrale Experimente vorbereitet und durchgeführt, die wertvolle Erkenntnisse für die weitere Ausgestaltung des Überwachungssystems und für das Verständnis der Zusammenhänge innerhalb des Brennstoffzyklus erbrachten. Weitere Experimente besonders an Reaktoren, sind vorgesehen.

Die meisten der hier kurz angeführten Arbeiten sind noch im Gange. Da ein ausführlicher Jahresbericht über die Projektarbeit erstmals für das Jahr 1970 vorgelegt wird, enthält er in den Einzeldarstellungen jeweils dort Ausführungen über frühere Tätigkeiten, wo dies zum Verständnis der im Jahr 1970 durchgeführten Arbeiten erforderlich erscheint.

## 2. Systemanalyse

### 2.1 Allgemeines

Wegen des allgemein anhaltenden Interesses für ein effektives Überwachungssystem, besonders in Verbindung mit dem NV-Vertrag wurden die Zusammenhänge zwischen Wirtschaftlichkeit der Kernenergieerzeugung, Informationsfluß und einem rationalen Überwachungssystem erläutert [2, 3]. Aus ähnlichen Gründen wurden auch die allgemeinen Grundzüge eines Überwachungssystems in denjenigen Anlagen, in den Pu offen gehandhabt wird, aufgezeichnet [4].

### 2.2 Untersuchungen zum Überwachungsaufwand

In den vergangenen Jahren waren Optimierungsverfahren zur Feststellung des Überwachungsaufwandes für eine isolierte Kernanlage entwickelt worden. Diese Verfahren wurden so erweitert, daß nunmehr der Überwachungsaufwand für den gesamten Brennstoffzyklus ermittelt werden kann. Für einen Referenzzyklus, bestehend aus 12 Leichtwasserreaktoren mit 6 GWe installierter Leistung, je einer Fabrikations-, Aufarbeitungs- und Isotopentrennanlage und drei Konversionsanlagen wurde nach diesen Verfahren der Überwachungsaufwand im Detail festgestellt. Dabei wurden jeweils drei Überwachungsintensitäten zugrunde gelegt:

- i) vollständige Überwachung durch Inspektoren, die die gesamten Überwachungsmaßnahmen an strategischen Punkten durchführen.
- ii) Teilüberwachung auf Grund von statistischen Techniken, so daß eine mögliche Abzweigung von mehr als  $10 \text{ kg}_{\text{eff}}$  mit 95 % Wahrscheinlichkeit entdeckt wird.
- iii) Teilüberwachung nach entscheidungstheoretischen Überlegungen, die den Betreiber zu legalem Handeln veranlaßt.

Einige quantitative Ergebnisse sind in Tabelle 2.2/a angegeben und in Abb. 2.2/1 graphisch aufgetragen. Danach wird in Fabrikations- und Aufarbeitungsanlagen der höchste Überwachungsaufwand erwartet, da die Reaktoren im wesentlichen durch Dichtigkeitsmaßnahmen (Containment) und Identifikation der Brennelemente vor und nach der Bestrahlung überwacht werden können.

In Tabelle 2.2/b ist der Gesamtüberwachungsaufwand zusammengestellt und mit den Gesamtstromerzeugungskosten verglichen. Je nach Überwachungsintensität liegen danach die Kosten zur Überwachung des gesamten Zyklus zwischen 1-5 % der Stromerzeugungskosten. Es muß allerdings erwähnt werden, daß der untersuchte Referenzbrennstoffzyklus mit 6 GWe noch zu klein ist, um das gesamte Potential von Instrumenten auszuschöpfen und die Inspektoren voll auszulasten. Es ist deshalb erforderlich, größere Dimensionen zu untersuchen, um den Degressionsfaktor der Überwachungskosten zu erarbeiten.

Es wurde allgemein anerkannt, daß die im Projekt entwickelten entscheidungstheoretischen Modelle [10,15] eine wertvolle Möglichkeit darstellen, die untere Grenze des Überwachungsaufwandes abzuschätzen.

Im Rahmen der Verhandlungen des Safeguards Komitees des Board of Governors (s. unten) wurde sowohl vom IAEA-Sekretariat als auch von den technischen Beratern der einzelnen Delegationen der in Ref. [5,6] erarbeitete Inspektionsaufwand als die einzige vorhandene und zuverlässige Unterlage für die Festlegung der Richtlinien für Inspektionsaufwand in dem Modellvertrag erkannt.

Schließlich wurde die Mischbatch-Methode [17] für die Erniedrigung des Analysenaufwandes bei der Erstellung einer Mengenbilanz eingehend untersucht.

TIME AND COST FOR INVENTORY TAKING IN NUCLEAR FACILITIES OF THE REFERENCE FUEL CYCLE

Facilities	Reprocessing	Fabrication	Isotope Sep.	Convers. I	Convers. II	Convers. III
1. Total inventory: Input Process	10 t U 100 kg Pu	16 t U 14 t U	92 t ~1% <sup>235</sup> U	16 t 10 t	42 t U	10 t U
2. Unit of measure						
2.1. For estimation of time	PI <sup>a</sup> Inp: 1 t U; 10 kg Pu Out: 1 t U; 2 kg Pu; WO <sup>a</sup> : 0.33 t U; 10 kg Pu	2.1. Inp: 50 kg U; Proc.: Powder: 1 t U; Pellet: 0.5 t U/50 Pellets; Pin: 1.6 kg U	1.5 t U	Inp. 1.5 t U Proc. 1 t U	1 t U	1 t U
2.2. For estimation of cost	ditto	2.2. Inp: 1 t U; Proc.: 1 t U for Chem. + Mass spec. An. resp. 1 Pellet (8 g U) for γ-spec; 1.6 kg U for pin	as for 2.1.	Inp. 1.5 t U Proc. 1.5 t U	as for 2.1.	as for 2.1.
3. Total No. of measures	PI: Inp: 20 (U + Pu) Out: 20 U; 100 Pu WO: 30 U; 10 Pu	3.1. Inp: 320; Proc.: Powder: 7; Pellet: 13; Pins: 63	60	Inp. 11 Proc. 10	42	10
3.1. For estimation of time						
3.2. For estimation of cost	PI: Inp: 10 (U + Pu) Out: 10 U; 50 Pu WO: as for 3.1.	3.2. Inp: 16; Proc.: Powder: 7; Pellet: 7 for chem. + Mass sp; 650 for γ-spec; 63 for pins	as for 3.1.	Inp. 11 Proc. 7	as for 2.1.	as for 2.1.
4. Safeguards measures	4.1. wt/vol. determin. 4.2. sample taking 4.3. mass spec. analysis 4.4. 4.5.	sample taking chem. analysis mass spec. analysis γ-spec. f. pellets Pb-pile spec. f. pin	sample taking chem. analysis mass sp. anal.	sample taking chem. analysis mass sp. anal.	sample taking chem. analysis	sample taking chem. analysis mass sp. analysis
5. Time/measure (h)	5.1. } PI: Inp: 2; Out: 2 U; 5.2. } 4 Pu 5.3. } WO: 4 5.4. 5.5.	1.5 for Input 3 for powder  0.25 f. pellets 0.166 f. pin 135/Inv. f. scrap	1 2	0.5 1 1.0 1 (Inp.) (Proc.) 20/Inv. f. scrap	1 1	1 1  20/Inv. for scrap
6. Cost/meas. (DM)	6.1. } PI: Inp: 1000; Out: 400 6.2. } WO: 400 6.3. 6.4. 6.5.	155 400 10 1.0	155 400	155 400	55 2700/Inventory	155 400  5445/Inventory
Other costs	WO: 2000/Inventory	3500/Inventory	7000/Inventory	6110/Inventory		
7. No. of Invent. /yr	2 (1 PI + 1 WO)	2	1	2	1	1
8. Total time (h/yr)	600	1483	180	120	82	40
9. Total costs (10 <sup>3</sup> DM/yr)	52	50	40	32	5	11

<sup>a</sup> PI = Process inventory determination in a reprocessing plant with the help of isotope analysis [9]; WO = Physical inventory by washout.

Tabelle 2.2/a

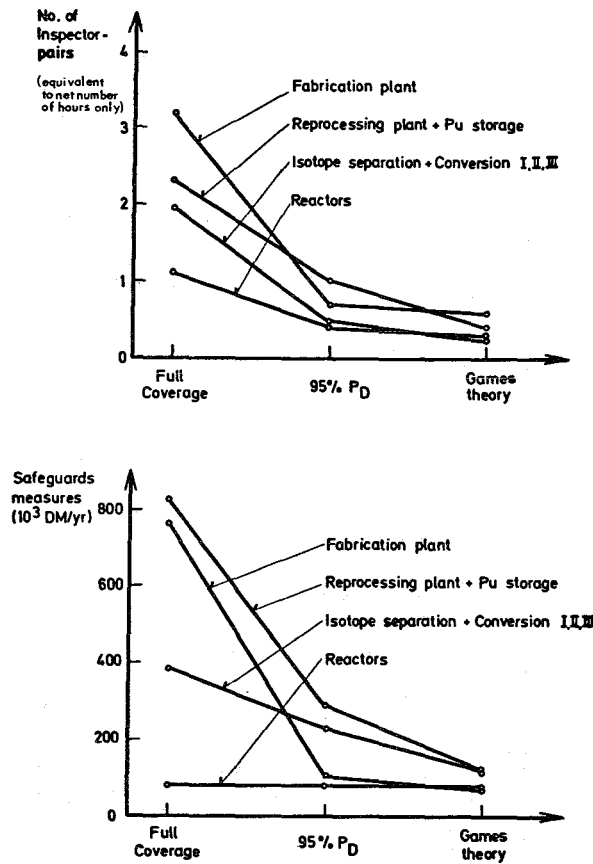


FIG. 3. Distribution of safeguards efforts amongst important nuclear facilities in the reference fuel cycle for different inspection intensities.

Abb. 2.2/1

**SAFEGUARDS COSTS FOR DIFFERENT INSPECTION INTENSITIES AS A PERCENTAGE OF TOTAL ENERGY GENERATION COSTS**

Unit power cost for reference cycle = 2 Dpf/kWh; load factor = 0.6;  
total energy generation costs/year =  $600 \times 10^6$  DM.

	Full coverage	P <sub>D</sub> 95% for 10 eff kg	Games theory
Personnel (10 <sup>6</sup> DM/yr)	0.80	0.30	0.2
Safeguards measures (10 <sup>6</sup> DM/yr)	2.05	0.73	0.39
Total (10 <sup>6</sup> DM/yr)	2.85	1.03	0.59
Percentage of total energy generation costs	0.475	0.17	0.1
No. of inspection-pairs per GW(e)	1.3	0.5	0.3

Tabelle 2.2/b

### 2.3 Entwicklung von Methoden und Maßnahmen

Die bisher entwickelten und erprobten Meßmethoden für Pu-Fabrikationsanlagen wurden zusammengestellt und verglichen [9]. Die Aussagemodelle über eine mögliche Abzweigung wurden für eine Folge von Inventuren erweitert [14]. Es wurde ein Versuch unternommen, die gesamten systemanalytischen Tätigkeiten im Rahmen der Spaltstoffflußkontrolle zu kategorisieren [12]. Die Ergebnisse der bisher durchgeführten integralen Experimente (insgesamt 4) wurden im Hinblick auf das MUF (Material Unaccounted For) analysiert [11]. Das MUF wird definiert als Fehlbetrag in der Materialbilanz nach einer abschließenden physikalischen Inventur.

Folgende Komponenten können zu einem MUF führen:

- i) Realisation akkumulierter zufälliger und systematischer Fehler der detaillierten Messungen und Analysen.
- ii) Ungemessene Verluste, die einmal durch Fehlentscheidungen des Betreibers entstehen können, zum anderen nicht entdeckte Mengen in abgeführten Prozeßströmen oder im Prozeß selber sein können.
- iii) Vorsätzlich abgezweigte Spaltstoffmengen, die es durch das Überwachungssystem möglichst scharf zu entdecken gilt.

Die integralen Experimente waren so ausgelegt, daß iii) und im wesentlichen auch ii) ausgeschlossen werden konnten. Eine detaillierte Fehleranalyse zeigte, daß sich die aktuellen MUF-Werte hauptsächlich auf i) zurückführen ließen, wobei der überwiegende Teil von der systematischen Fehlerkomponente überdeckt wurde. Die Vergleichsanalysen aus unabhängigen Proben aktiver Eingangslösungen wiesen teilweise signifikante Abweichungen von den Betreiberanalysen auf, was im wesentlichen auf die unzureichende Stabilität solcher Proben zurückzuführen war. Die entsprechenden Proben aus Pu-Oxyd-Pulver zeigten starke hygroskopische Eigenschaften, so daß auch hier systematische Abweichungen nicht vermieden werden konnten.

## Simulation

Im Rahmen des integralen Mol III-Experimentes wurde ein Modell entwickelt, das es erlaubt, den Spaltstofffluß in einem der wesentlichen Teile des Brennstoffzyklus, nämlich in einer Wiederaufarbeitungsanlage zu simulieren. Diese Arbeit wurde in enger Zusammenarbeit mit EURATOM Ispra ausgeführt [13]. Im Anfangsstadium schien es hauptsächlich wichtig, ein Modell zu entwickeln, das die Hauptzüge der aktuellen Prozesse (Mol II- und Mol III-Kampagnen) beschreiben konnte, und damit die mathematischen Formeln zu testen, die zur Beschreibung des Mischungsverhaltens von verschiedenem Material entwickelt worden waren. Anschließend wurden einige Empfehlungen für eine optimale Prozeßführung im Hinblick auf die Inventarbestimmung ausgearbeitet. Bei der angewendeten unabhängigen Methode zur Inventarbestimmung macht man sich die Tatsache zunutze, daß man eine Stufenfunktion für die Konzentration bestimmter Isotope im Eingangsmaterial hat (s. auch 3.1). Durch das Material des zweiten "superbatches" (VAK-Material in Abb. 2.3/1) wird das Material des ersten (CANDU-Material in Abb. 2.3/1) aus der Anlage herausgeschoben. Man kann also das Inventar zur Zeit des Eintritts von "superbatches" in die Anlage bestimmen, wenn man über das Ausgangsmaterial integriert, das von diesem Zeitpunkt bis zum Auftreten des Stufensignals im Ausgang erscheint. Wie schon unter 3.1 gesagt, wird das Stufensignal durch Vermischung benachbarter "batches" in der Anlage etwas verzerrt, aber man kann Bedingungen angeben, unter denen diese Methode zur Inventarbestimmung gut anwendbar ist. Die Grenzbedingungen für die Anwendbarkeit so klar wie möglich herauszustellen, war letztlich das Hauptziel der Simulationsstudien. Dabei werden Monte-Carlo-Verfahren benutzt, um verschiedene Serien von Kampagnen durchzuspielen, in denen der Einfluß einzelner Prozeßparameter unter wohldefinierten Bedingungen untersucht werden konnte. Es ergab sich, daß die folgenden Parameter Einfluß auf die erreichbare Genauigkeit haben:

- a) Die Größe der "superbatches" des wiederaufzuarbeitenden Materials  
(s. Tabelle 2.3/a)
- b) Die Anordnung der einzelnen "batches" in einem "superbatch" (s. Abb. 2.3/2)

Die Studien zur Frage, welchen Einfluß andere Prozeßparameter haben, wurden festgesetzt; die Ergebnisse werden im Endbericht über das Mol III-Experiment veröffentlicht.



Im Rahmen eines Vertrages mit der IAEA (s. auch 7.3) wurde noch für einen weiteren Teil des Brennstoffzyklus, nämlich eine Fabrikationsanlage, ein Modell entwickelt. Abb. 2.3/3 zeigt ein Flußdiagramm für eine Fabrikationsanlage, in der Schnellbrüterbrennstoff hergestellt werden soll.

Besonders wichtige Fragenkomplexe im Zusammenhang mit dieser Studie waren:

- a) Aufteilung der Anlage (Prozeß- und Lage-Bereich) in für die Spaltstoffflußkontrolle relevante Materialbilanzzonen
- b) Auswahl strategischer Punkte
- c) Zeitpunkte und Häufigkeiten für Messungen
- d) Empfindlichkeit des Kontrollsystems im Hinblick auf denkbare Entwendungen.

Abb. 2.3/4 zeigt den Materialgehalt der verschiedenen Einheiten einer solchen Anlage als Funktion der Zeit für eine Normalkampagne.

Die Arbeiten wurden 1971 abgeschlossen und sind in Ref. [21] beschrieben.

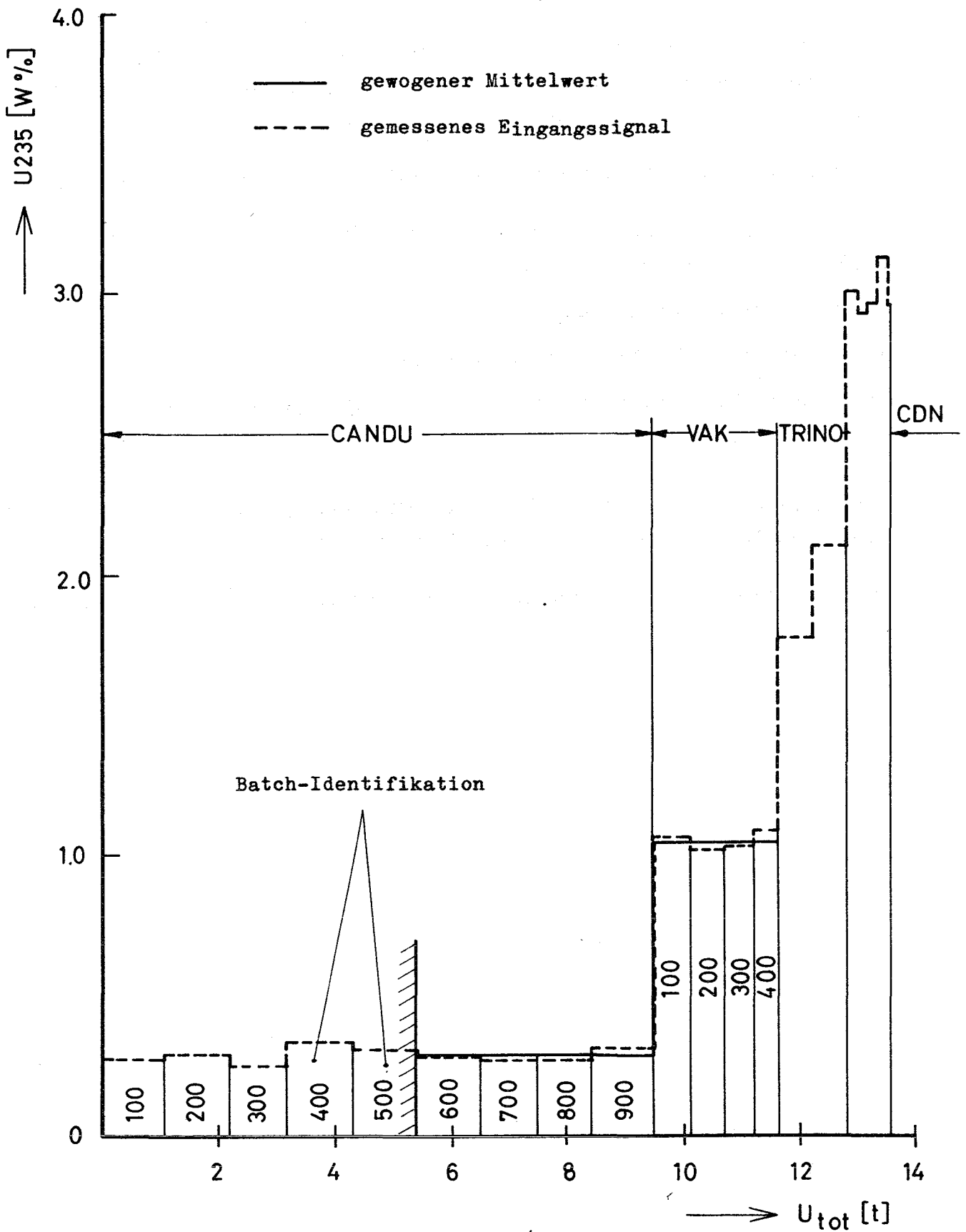


Abb. 2.3/1

Gemessenes Eingangssignal (Betreiber-Daten)  
 $U$ -235 W/o vs.  $U$ (tot) des  $U$ -Inventar-Experimentes  
in der EUROCHEMIC-Anlage, Mol, Belgien

Tabelle 2.3/a : Minimalgröße der zwei "superbatches"

Anzahl der "outputbatches"	Prozentsatz des gemessen. Inventars	Größe der Superbatches (kg Pu)	
		I	II
4	70,6	11,32	0
5	86,9	14,15	2,83
6	96,9	16,98	5,66
7	99,44	19,82	8,50
8	99,90	22,65	11,34
9	99,98	25,47	14,15
10	100	28,30	16,98

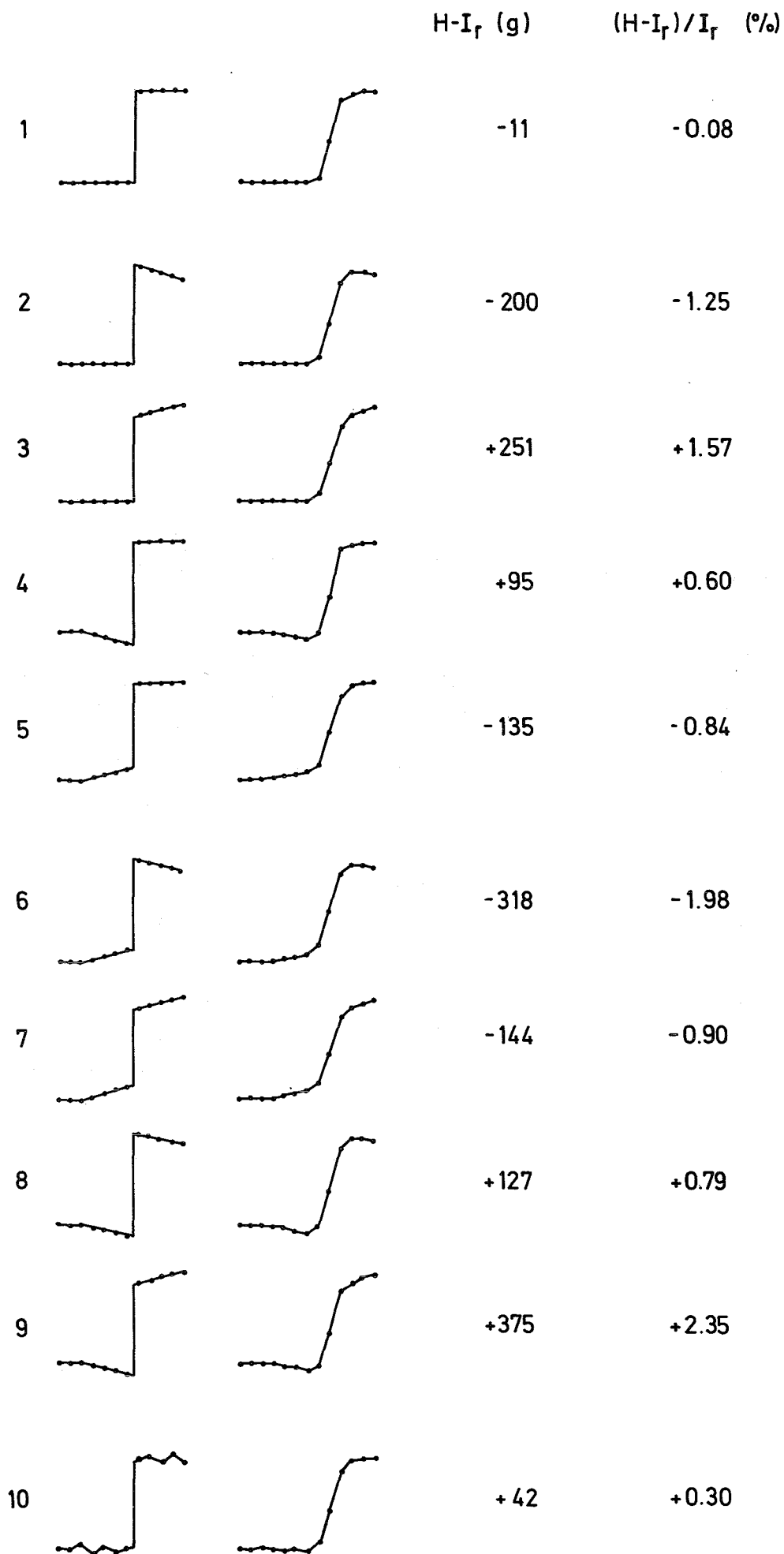
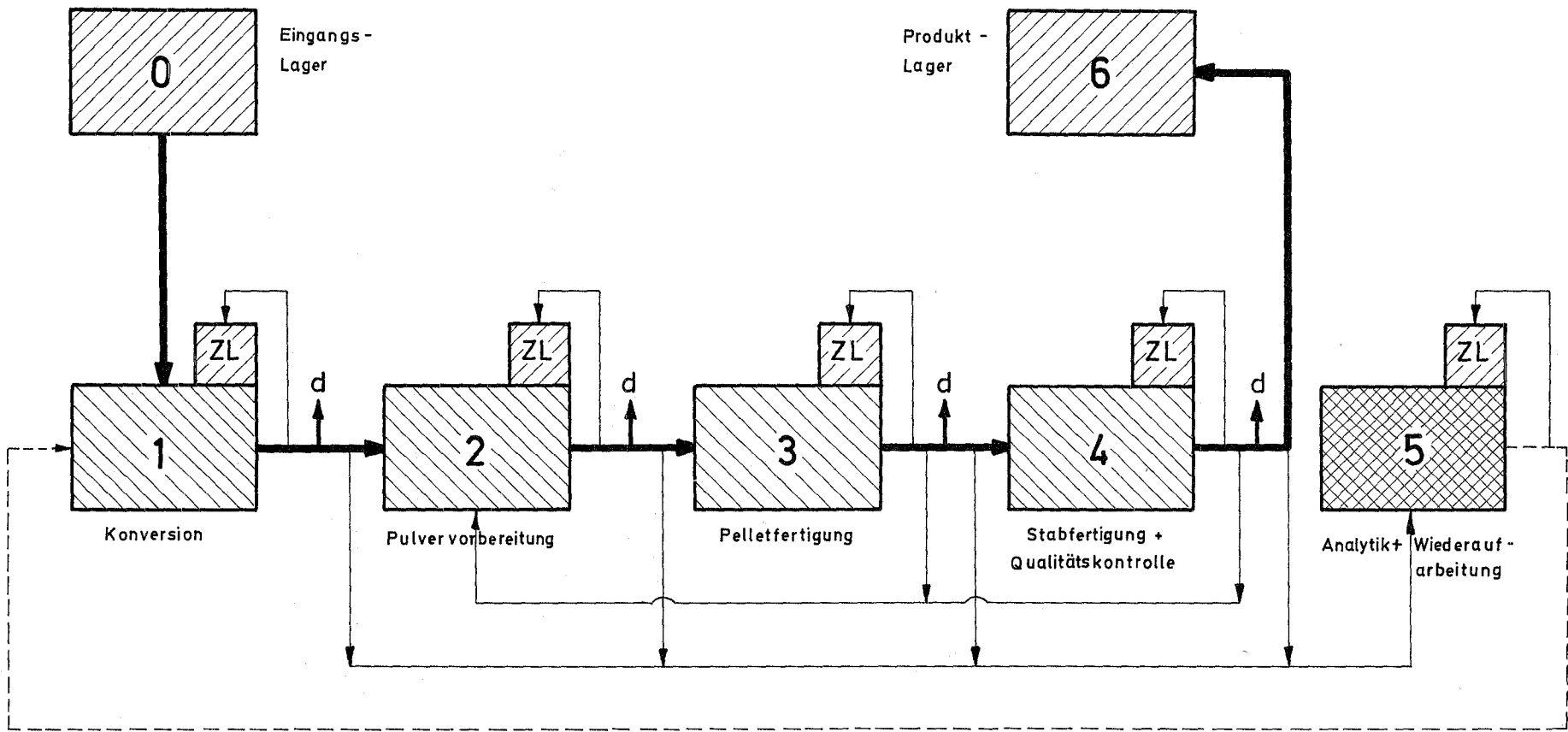


Abb. 2.3/2 Abhängigkeit der Differenz zwischen berechnetem (H) und wirklichem Inventar (I<sub>r</sub>) von der Form des Eingangssignals



Material-Bilanz zonen

- Lager-Bereich
- Produktions-Bereich
- Analytischer-Bereich

ZL = Zwischenlager  
 d = Angenommene Entwendung

Abb.2.3/3 Schematische Übersicht einer Fabrikationsanlage mit 7 Einheiten

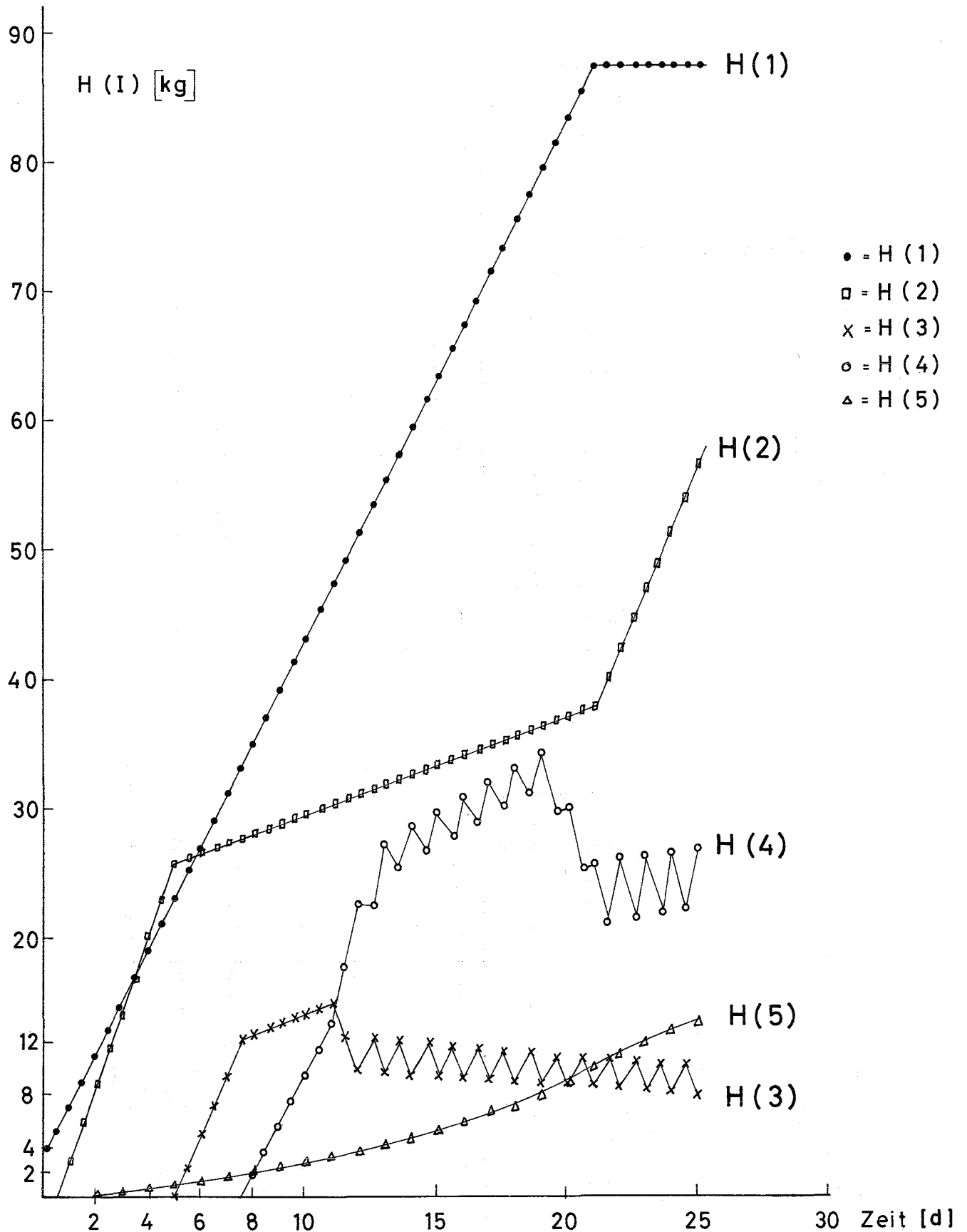


Abb. 2. 3/4 Gehalt der Einheiten bei einer Normalkampagne

## 2.4 Anlagenauslegung und Dichtigkeitsmaßnahmen

In einer ausführlichen Arbeit wurde die Frage untersucht, wie man am besten an einer der wichtigsten Nahtstellen im Brennstoffzyklus, nämlich am Eingang einer Aufarbeitungsanlage, die Überwachungsmethoden optimieren kann [7]. Es wurde gezeigt, daß die Zuordnung des Brennstoffs zu den gelösten Brennelementen bis zur Eingangsmessung ein partielles Dichtigkeitsproblem ist, dessen Lösung eine Voraussetzung für eine verlässliche Eingangsbilanz ist. Es wurden an Hand der Verhältnisse in der EUROCHEMIC-Anlage mögliche Strategien untersucht, gelösten Brennstoff unkontrolliert in die Extraktionszyklen zu befördern und somit die Eingangsbilanz im Sinne eines Abzweigers zu verfälschen. Die Isotopenkorrelationstechnik läßt eine gewisse Einschränkung solcher Abzweigungsstrategien zu, sie muß aber mit bestimmten Dichtigkeitsmaßnahmen (Flüssigkeitssonden u.a.) kombiniert werden. Um die verschiedenen Dichtigkeitsmethoden in diesem Zusammenhang experimentell zu erproben, wurde mit dem Entwurf einer experimentellen Einrichtung, mit dem Meßtank (Accountability-Tank), der im Eingang einer Wiederaufarbeitungsanlage verwendet wird, begonnen.

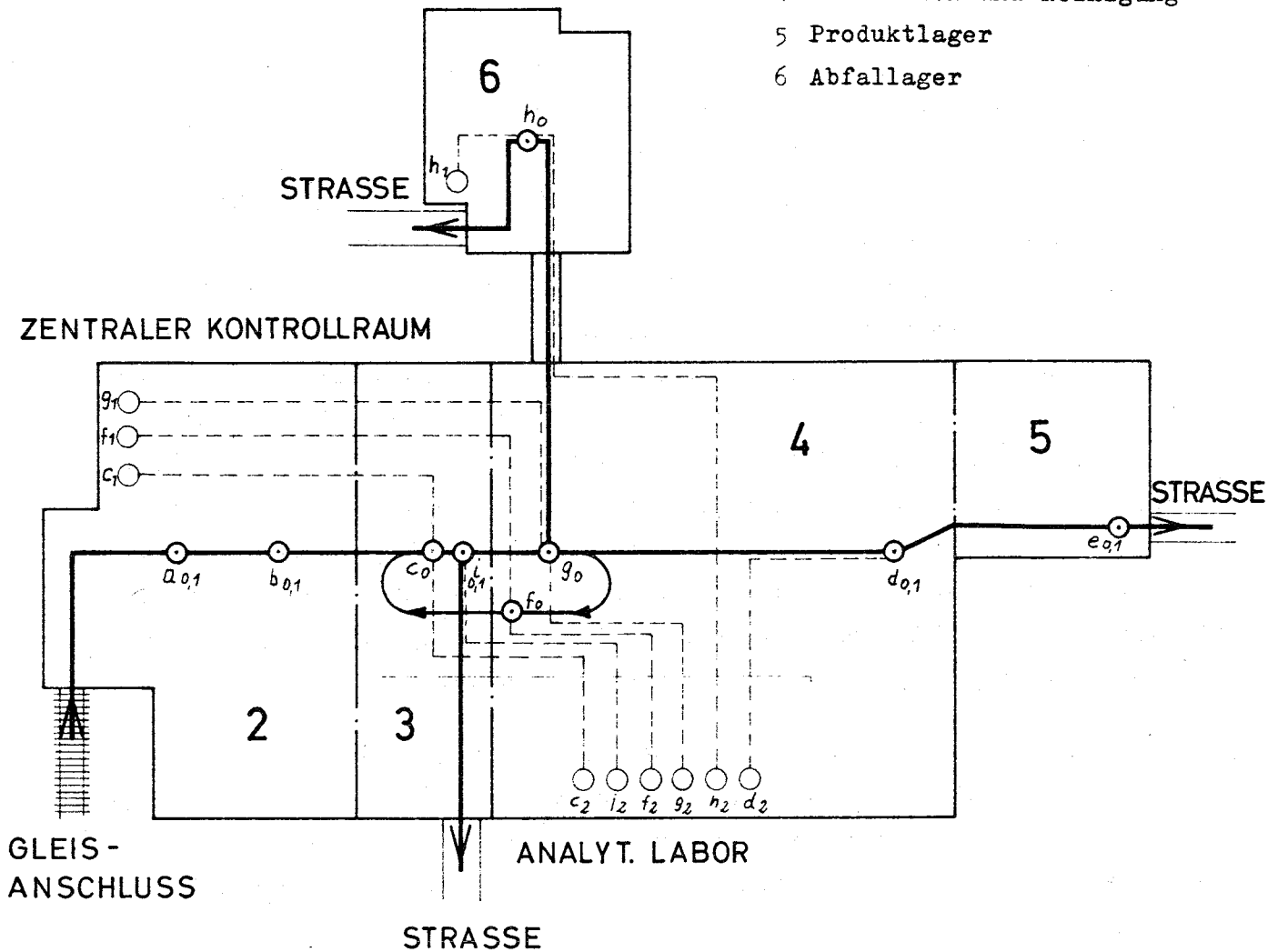
Ausgehend von der Analyse einer bestehenden Wiederaufarbeitungsanlage (WAK) wurden in Zusammenarbeit mit Anlagebetreibern Entwurfskriterien für zukünftige Wiederaufarbeitungsanlagen formuliert, bei denen sowohl die Bedingungen für eine effektive Überwachung als auch das Anliegen der Anlagebetreiber berücksichtigt wurden [19].

### 2.4.1 Anlagenauslegung

Eine Reihe Integraler Experimente sowie die Analyse existierender Wiederaufarbeitungsanlagen haben gezeigt, daß ein modernes Spaltstoffkontrollsystem basierend auf Mengenzbilanz, Dichtigkeits- und Beobachtungsmaßnahmen anwendbar ist. Erleichterungen der Kontrolltätigkeit schienen jedoch durch einige Veränderungen an den existierenden Anlagen möglich.

Ausgehend von der detaillierten Analyse der Wiederaufarbeitungsanlage Karlsruhe (WAK) als bestehender Anlage wurden daher in Zusammenarbeit mit dem Betreiber Entwurfskriterien für zukünftige Wiederaufarbeitungsanlagen entwickelt, bei denen sowohl die Bedingungen für eine effektive Überwachung als auch das Anliegen der Anlagenbetreiber berücksichtigt wurden.

- 2 Brennelementlager
- 3 Eingangsstufe
- 4 Extraktion und Reinigung
- 5 Produktlager
- 6 Abfalllager



- a Brennelemente zur Lagerung
- b Brennelemente zur Auflösung
- c Aufgelöste Brennelemente
- d Produkt zur Lagerung
- e Produkt zum Abtransport
- f Rückgeführte Säure
- g Flüssiger Abfall zur Lagerung
- h Flüssiger Abfall zum Abtransport
- i Fester Abfall zur Lagerung bzw. zum Abtransport

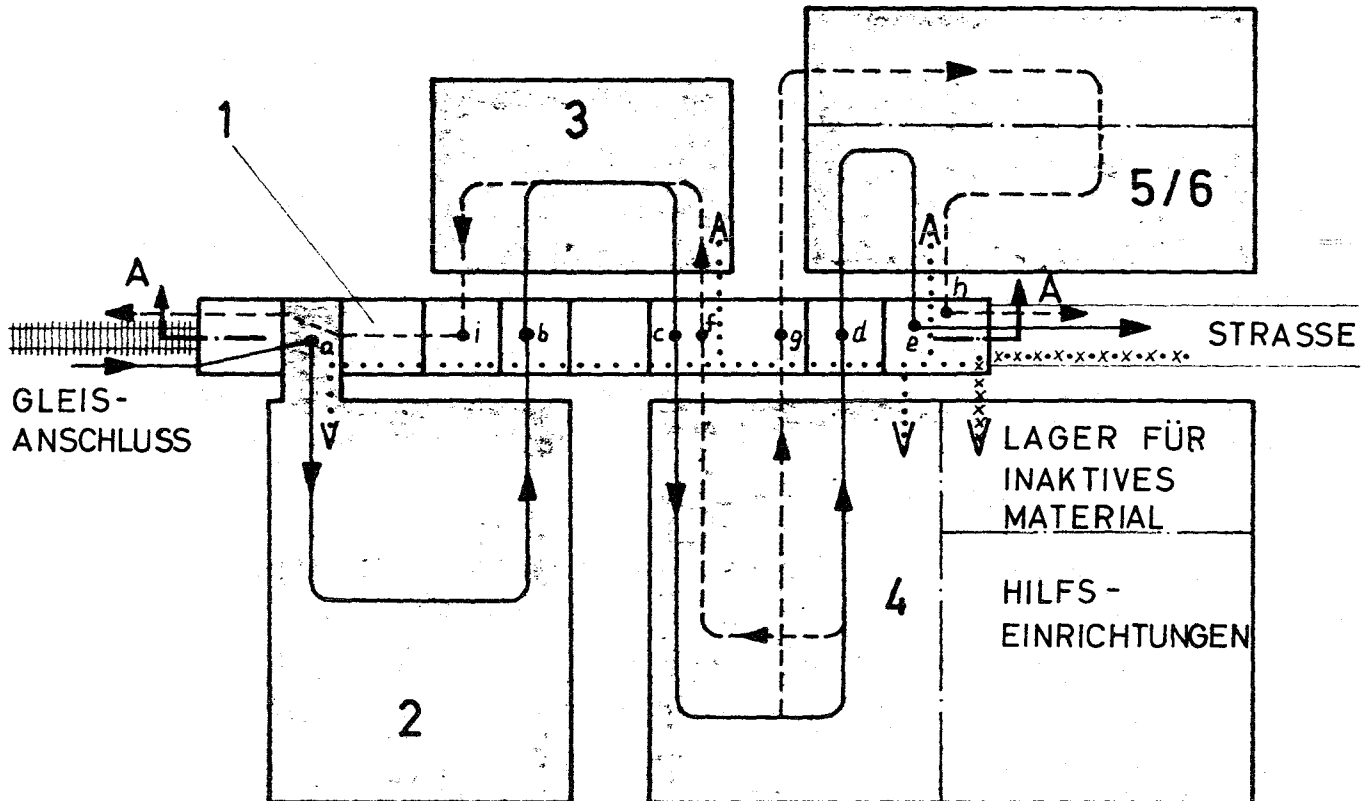
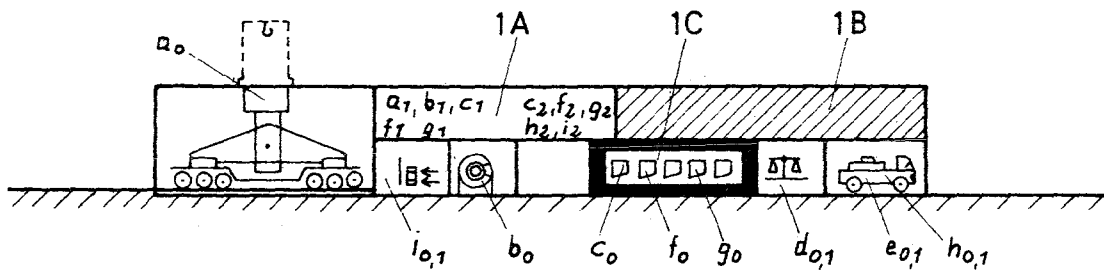
- Materialfluß
- Informationsfluß

Indizes:

- 0 Erzeugung von Informationen
- 1 Entgegennahme von Informationen über Materialmengen
- 2 Verarbeitung und Entgegennahme von Informationen über Spaltstoffkonzentrationen

Abb. 2.4/1 Für die Spaltstoffkontrolle wichtiges Informationsnetz in einer Wiederaufbereitungsanlage vom WAK-Typ





Kontrolltätigkeiten an strategischen Punkten

- a Registrieren, Identifizieren und Intaktheitskontrolle der ankommenden Brennelemente
- b Registrieren, Identifizieren und Intaktheitskontrolle der BE's, die das Lager verlassen
- c Eingangsmessung der aufgelösten Brennelemente
- d Registrieren, Probenahme, Versiegelung und Inspektion der zu lagernden Produktbehälter
- e Registrieren, Identifizieren und Inspizieren der abzutransportierenden Transportbehälter
- f Messung der rückgefuhrten Säure
- g Messung des zu lagernden flüssigen Abfalls
- h Messung des abzutransportierenden flüssigen Abfalls
- i Registrieren, Messung, Versiegelung und Inspektion des zu lagernden bzw. abzutransportierenden festen Abfalls

- Fluß des Spaltstoffes
- Fluß des inaktiven Materials
- ..... Personal

- 1 Informationsgebäude mit den strategischen Punkten
- 1A Zentrale Kontrolle und Analytik für Spaltstoffüberwachung +Buchführ.
- 1B Zentrale Kontrolle und Analytik für betriebl. Zwecke
- 1C Zelle für Meßtanks
- 2 Brennelementlager
- 3 Eingangsstufe
- 4 Extraktion + Reinigung
- 5/6 Produkt-+Abfallager

Abb. 2.4/2 Grundsätzliche Anordnung einer modifizierten Anlage vom WAK-Typ (Indizes s. Abb.2.4/1)

Die Analyse ergab, daß bei dem zentralisierten Spaltstofffluß und einem dezentralisierten Informationsnetzwerk (Abb. 2.4/1) mit einem Kontrollaufwand gewisser Höhe zu rechnen ist. Die Erfüllung der entwickelten Kriterien würde demgegenüber in Richtung Zentralisierung des Informationswesens und Dezentralisierung des Spaltstoffflusses laufen.

Der Kontrollaufwand bzw. die Kontrollintensität kann dann beträchtlich gesenkt werden, denn die Erzeugung und Entgegennahme der für die Kontrolle wesentlichen Informationen läßt sich, wie mit einem skizzierten Entwurf (Abb. 2.4/2) verdeutlicht werden soll, auf einen einheitlichen Bereich, ein Meßhaus beschränken. Hierdurch wird nicht zuletzt der Aufwand für die Sicherstellung der Richtigkeit der Informationen erheblich vermindert. In diesem Zusammenhang wurde versucht [18], die bekannten Dichtigkeits- und Beobachtungsmaßnahmen zu kategorisieren, sowie einen systematischen Überblick über die verfügbaren Instrumente für diese Maßnahmen zu geben. Die Untersuchungen zur Quantifizierung dieser Art von Maßnahmen werden fortgesetzt.

Im Rahmen des Vertrages Nr. 790/RB mit der IAEA "Development of Safeguards Procedures for an ALKEM Type Plant Fabricating Plutonium Fuel Elements for Fast Breeder Reactors" ergab sich eine enge Zusammenarbeit zwischen dem IAR und der Fa. ALKEM in Hanau. (Der Abschlußbericht über die Arbeiten wurde im Februar 1971 fertiggestellt.)

Nach einer Analyse des Anlagenplanes für eine ALKEM-ähnliche Anlage wurden die Materialbilanzzonen des Betreibers und sein Accountability-System und danach die Materialbilanzzonen und strategischen Punkte für die Spaltstoffflußkontrolle bestimmt.

Drei Materialbilanzzonen, nämlich der Speicherbereich, der Prozeßbereich und der Bereich der Analytik, erwiesen sich als ausreichend. Anschließend werden die Verfahren zur Spaltstoffflußkontrolle (safeguards procedure) unter Zugrundelegung des Dokuments INFCIRC/153 der IAEA entwickelt, das die Empfehlungen des Überwachungsausschusses des "Board of Governors" enthält. Es ließ sich zeigen, daß die Zeit zur vollständigen Überwachung der Anlage bei Verwendung der schon verfügbaren Meßinstrumente sowie Versiegelungs- und Identifizierungstechniken ziemlich kurz, d.h. im Bereich von etwa 3100 Stunden, sein würde.

Einige Instrumente, die für die Überwachung von ALKEM-ähnlichen Fabrikationsanlagen von Interesse sind, wurden im Detail untersucht. Es handelt sich um a) Kalorimeter zur Bestimmung des Pu-Gehaltes in "birdcages" und fertigen, unbestrahlten Brennstäben, b) Neutronenzählverfahren zur Abfallmessung und c) eine  $\gamma$ -Schleuse zur Kontrolle von Personen, die Pu mitführen könnten. Die Entwicklungszeit bis zur industriellen Anwendbarkeit dieser Instrumente und die entstehenden Entwicklungskosten wurden abgeschätzt. Die beiden ersteren Instrumente sollen Ende 1972 verfügbar sein, die  $\gamma$ -Schleuse wird bereits verwendet.

Weiterhin wurde ein mathematisches Model für eine vereinfachte Simulation des Betriebs einer ALKEM-ähnlichen Anlage entwickelt. Auch wenn schon jetzt einige interessante Aussagen möglich sind, wird sich der wirkliche Nutzen eines solchen Modells erst herausstellen, wenn man die Ergebnisse der Simulationsrechnungen mit dem tatsächlichen Anlagenbetrieb vergleichen kann.

Da es das Ziel der Maßnahmen zur Spaltstoffflußkontrolle (safeguards measures) ist, eine Aussage über das nicht bilanzierte Material (MUF) zu machen, wurde der Fehler des MUF für zwei verschiedene Kampagnen berechnet. Es wurde gezeigt, daß praktisch für alle Fälle die relative Standardabweichung des systematischen Fehlers bei der Messung des Eingangs- und Ausgangsstromes diesen Fehler bestimmt. Für die gewählte Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha = 0,05$  ergibt sich für die betrachteten Kampagnen eine Entdeckungswahrscheinlichkeit  $p = 0,95$  für den Fall, daß mehr als 0,9 % des Eingangsstromes entwendet werden.

Abschließend wurde eine Anzahl von möglichen Verbesserungen im Anlageplan diskutiert, die zur Erleichterung der Spaltstoffflußkontrolle beitragen würden.

#### 2.4.2 Untersuchungen zu Dichtigkeitsmaßnahmen

Die im Jahre 1970 durchgeführten Untersuchungen des Problemkreises Eingangsmessung in einer Wiederaufarbeitungsanlage zeigten eine Reihe von Verfälschungsmöglichkeiten der Eingangsmessbilanz in bereits existierenden Anlagen auf, die sich hauptsächlich in zwei Kategorien einteilen lassen:

- a) Das Durch- bzw. Umschleusen von Dissolverlösung, durch bzw. um den Eingangsmessbehälter,
- b) Veränderung der Meßdaten von Füllstand, Dichte und Spaltstoffkonzentration der Dissolverlösung im Eingangsmessbehälter.

Zu a) Ein Durchschleusen von Dissolverlösung durch den Eingangsmessbehälter kann z.B. dadurch geschehen, daß gleichzeitig Lösung zu und abgeführt wird, was ohne vorherige Eingriffe in die festeingebaute Installation bewerkstelligt werden kann. Zur Anzeige eines solchen Vorgangs wird die Installation eines Systems von Flüssigkeitsmeßsonden in die Ein- und Abgänge des Eingangsmessbehälters vorgeschlagen, welche dann Alarm geben, wenn 2 oder mehr Sonden gleichzeitig Flüssigkeit anzeigen.

Zu b) Die Veränderung von Meßdaten kann dann entdeckt und angezeigt werden, wenn eine Reihe zusätzlicher eingriffssicherer Alarmeinrichtungen vorgesehen werden. Dazu wird das Datensystem in 3 Arbeitskategorien eingeteilt,

1. die Datenerzeugung (am Behälter)
2. die Datenübertragung (vom Tank zu den räumlich entfernten Anzeigeeinrichtungen)
3. der Datenempfang (an den Anzeigeeinrichtungen).

Für jede dieser Kategorien sind z.T. mehrere Alarm- und Anzeigesysteme geeignet, etwaige Eingriffe in das Datensystem einem Inspektor anzuzeigen. Neben der Untersuchung konventioneller Eingangsmessbestimmungen wurden auch neue Möglichkeiten untersucht, den Eingang spaltbaren Materials in die Wiederaufarbeitungsanlage festzuhalten, so z.B. die sog. Tracer-Technik. Diese Technik wurde bisher vorgeschlagen zur Verifikation der konventionellen Eingangsmessung am einzelnen, nicht aufeinanderfolgenden Batch, und ist bisher nur im Labormaßstab mit Erfolg erprobt worden,<sup>+)</sup> während Versuche im Betrieb fehlschlagen. Es wurde vorgeschlagen, nach neuen Wegen der Einführung des Tracers in den Tank (z.B. über die Probenahmeleitungen) zu suchen, sowie geeignete Elemente zur Verwendung als Tracer ausfindig zu machen, die durchaus Spaltprodukte sein können, da vor Beigabe des Tracers dessen Konzentration im Tank gemessen wird.

Auf Grund der Erkenntnis, daß sich die in einem Labormaßstab herrschenden Verhältnisse nicht ohne weiteres auf die Anwendung in der Praxis übertragen lassen, wurde die Errichtung eines Versuchsaufbaus des Eingangsmessbehälters der WAK im Maßstab 1:1 beschlossen, an welchem folgendes untersucht werden soll:

---

<sup>+) ETR 266 H. Bokelund: Investigation of Reprocessing Input Measurement using Tracer Technique</sup>

1. Ein geeignetes System zur Anzeige von Flüssigkeit in unverletzten Rohren,
2. die Sicherung der Meßdaten mit Hilfe eines Systems von Alarmeinrichtungen,
3. der Aufbau eines Meßsystems mit Hilfe der Tracer-Technik,
4. die Untersuchung der Einflüsse konstruktionspezifischer Eigenschaften von Tankelementen wie z.B. die Auslegung des Spargers,
5. die Untersuchung zeitlicher Abhängigkeiten wie z.B. Mischungszeiten, Probezirkulationszeiten,
6. die Untersuchung chemischer Einflüsse auf die Homogenität und die Repräsentanz der Probe.

Die technische Realisierung dieses Vorhabens wurde im Jahr 1970 durch die Vergabe der entsprechenden Aufträge vorbereitet.

### 3. Integrale Experimente

#### 3.1 Experiment Mol-III (JEX-70)

Im Berichtszeitraum wurde das bisher größte integrale Experiment [8] in der Wiederaufarbeitungsanlagen EUROCHEMIC, Mol, Belgien, durchgeführt. Es bestand ein großes internationales Interesse an diesem Experiment und neben der GfK waren weitere sieben nationale und internationale Organisationen an diesem Experiment beteiligt:

ACDA	- United States Arms Control and Disarmament Agency as contractor for Batelle Memorial Institute in Columbus (BMC) and Richland (PNL)
AECB	- Atomic Energy Control Board Canada
JEN	- Die chemische Abteilung und die Überwachungsgruppe des Centre d'Etude de l'Energie Nucléaire (Mol, Belgium)
EURATOM	- Europäische Gemeinschaft, Überwachungsabteilung, in Luxemburg und die Forschungszentren CCR (Ispra), BCMN (Geel), TU (Karlsruhe)
EUROCHEMIC	- European Company for Chemical Processing of Irradiated Fuels
IAEA	- International Atomic Energy Agency
USAEC	- United States Atomic Energy Commission

Die Hauptziele dieses Experimentes waren

- a) Bestimmung des physikalischen Spaltstoffinventars nach der im Projekt entwickelten Methode
- b) Identifikation von bestrahlten Brennelementen
- c) Isotopenkorrelationen
- d) Interlaboratoriumtests (unter 3.2 getrennt behandelt)

Die Planung, Koordinierung und Auswertung wurden gemeinsam von EURATOM und vom Projekt Spaltstoffflußkontrolle wahrgenommen, während einige Teilaufgaben von anderen Beteiligten durchgeführt wurden. Das Experiment erstreckte sich über vier verschiedene Kampagnen, deren wichtigste Daten in Tabelle 3.1/a zusammengestellt sind. In der Tabelle sind auch die aus Abbranddaten errechneten sowie die im Eingangsmelstank der Wiederaufarbeitungsanlage gemessenen entsprechenden Uran- und Plutoniummengen angegeben. Diese Werte für Uran zeigen für alle Reaktoren gute Übereinstimmung, dagegen zeigen die Werte für Plutonium nur für den CANDU-Reaktor eine ähnliche Übereinstimmung.

#### Zu a) Bestimmung des physikalischen Spaltstoffinventars

Die im Projekt entwickelte Methode zur Bestimmung des physikalischen Spaltstoffinventars während einer laufenden Aufarbeitungskampagne mit Hilfe geeigneter Korrelationen von Isotopenvektoren aus nacheinander folgenden Eingangs- und Produktbatches konnte sowohl für Uran als auch für Plutonium experimentell bestätigt werden. Zur Demonstration sind in Abb. 3.1/1 und 3.1/2 die gemessenen Eingangssignale und Systemantworten als Isotopenprozentage über der Uran- bzw. Plutonium-Gesamtmasse aufgetragen, mit deren Hilfe man das Uraninventar von ca. 1800 kg auf 2% und das Plutoniuminventar von ca. 12 kg auf etwa 4 % genau bestimmen konnte.

Die stark ausgeprägten Eingangssignale für Uran (Abb. 3.1/1) erschienen fast ohne Verzerrung in der Systemantwort (Produktsignal) mit einer dem Inventar der Anlage entsprechenden Phasenverschiebung wieder, was auf eine geringe Rückvermischung des Brennstoffs während seines Aufenthaltes in der Anlage schließen läßt. Diese Vermischung ist im Plutoniumproduktsignal ausgeprägter ausgefallen und detaillierte Analysen ließen erkennen, daß das Plutonium eine Mischphase über ca. 15 kg Pu im Produktstrom aufweist, was die Auswertung des physikalischen Inventars erheblich erschwerte.

Dieser Auswertung ging eine detaillierte Untersuchung der Spaltstoffflüsse durch die Anlage mit Hilfe digitaler Simulationsmodelle voran, um Genauigkeit und Grenzbedingungen dieser neuen Inventurtechnik quantitativ über Variationen verschiedener Prozeß- und Brennstoffparameter zu bestimmen. Diese Ergebnisse waren Gegenstand eines Vortrags anläßlich des IAEA-Symposiums im Juli 1970

#### Zu b) Identifikation von bestrahlten Brennelementen

Im Zusammenhang mit der Inventarbestimmung wurden zwei Methoden für die Identifikation von bestrahlten Brennelementen unter Wasser erprobt. Eine dieser Methoden basierte auf Unterwasser-Fernsehaufnahmen mit einer verhältnismäßig einfachen Einrichtung, mit der es möglich war, die auf den VAK-Brennelementen eingeprägte Numerierung bis zu einer Größe von etwa 4 mm in einer Wassertiefe von 5 m zu erkennen (durchgeführt von CEN, EUROCHEMIC). Die andere Methode war auf der Identifikation von spezifischen  $\gamma$ -Linien bzw. Verhältnissen der verschiedenen  $\gamma$ -Linien (z.B. Cs-134) mit Hilfe einer einfachen Einrichtung aufgebaut (durchgeführt von der IAEA, EUROCHEMIC). Beide Methoden gaben zufriedenstellende Ergebnisse.

#### Zu c) Isotopenkorrelation

In den USA wurde in den beiden letzten Jahren die sog. Minor Isotope Safeguards Technique (MIST) entwickelt, die mit Hilfe der meßbaren Isotopenverteilung des nuklearen Brennstoffs am Ein- und Ausgang von verschiedenen kerntechnischen Anlagen aufschlußreiche Korrelationen aufstellt.

Am interessantesten ist der Bereich des Brennstoffzyklus zwischen Ausgang Fabrikationsanlage, Reaktor und Eingang Wiederaufarbeitungsanlage. Gegenwärtige Überwachungssysteme können lediglich auf die vom Reaktorbetreiber berechneten Mengen von Plutonium zurückgreifen, um die am Eingang einer Wiederaufarbeitungsanlage gemessene Pu-Menge zu verifizieren. Eingabedaten von Abbrandcodes sind aber nur mit großem Aufwand zu verifizieren und mit einem unzumutbaren Zugriff zu fast allen Reaktorentwurfs- und Betriebsinformationen verbunden, während die Effektivität dieser Bemühungen wegen der relativ geringen Genauigkeit solcher Abbrandrechnungen unbefriedigend bleibt.

In Anbetracht dessen, daß etwa 80 % aller kerntechnischen Anlagen Reaktoren sind, ist eine Vereinfachung des Überwachungssystems an diesem Teil des Brennstoffzyklus äußerst interessant.

Der Schlüsselpunkt für die Anwendung der Isotopenkorrelation ist der Eingangsmessbehälter einer Wiederaufarbeitungsanlage. Hier lassen sich alle interessanten Isotopen bestimmen und empirische Relationen aufstellen, die von Batch zu Batch eine erstaunliche Reproduzierbarkeit aufweisen. Die gesamten Eingangsdaten des JEX-70 wurden auf diesen Punkt von Vertretern des Battelle Memorial



Institute (USA) analysiert. Es konnten z.B. für die gelösten CANDU-Brennelemente u.a. folgende Relationen über 9 verschiedene Auflösechargen mit einer Vertrauenswahrscheinlichkeit von 95 % innerhalb des angegebenen Bereichs reproduziert werden, wobei erwähnenswert ist, daß die Meßfehler der einzelnen Größen einen erheblichen Teil des Unsicherheitsbereiches ausmachen können, bzw. eine systematische Abweichung entstehen lassen können:

$$\text{a) } \frac{\text{Pu } \overline{[g]} / \text{U } \overline{[t]}}{235 \text{ D } \overline{[Gew.\%]}} = 7458 \pm 1,3 \%$$

$$\text{b) } \frac{\text{Pu } \overline{[g]} / \text{U } \overline{[t]}}{236 \text{ D } \overline{[Gew.\%]}} = 45581 \pm 2,4 \%$$

$$\text{c) } \frac{\text{Pu } \overline{[g]} / \text{U } \overline{[t]}}{\text{Pu-240/Pu-239}} = 10043 \pm 1,4 \%$$

Hierbei ist 235 D (236 D) die Differenz des Gehaltes an U-235 (U-236) zwischen Anfang und Ende der Bestrahlung eines Brennelementes.

Der Integrationseffekt der Isotopenkonzentrationen über eine gesamte Auflösecharge von ca. 1 Tonne Uran gibt diesen empirisch gefundenen Verhältnissen offenbar einen hohen Homogenitätsgrad, der sich für Brennstoff mit der gleichen Anfangsanreicherung und aus dem gleichen Core wiederholen wird, wie schon bei anderen Reaktoren gezeigt wurde. Damit ist der Überwachungsbehörde nicht nur ein geeignetes Verfahren in die Hand gegeben, die Konsistenz der Eingangsmessungen zu prüfen, sondern auch mit unabhängigen Relativmessungen, wie z.B. Isotopenverhältnisse, die Eingangsbilanz des Betreibers zu verifizieren, ohne aufwendige Gesamtbestimmungen an aktiven Eingangslösungen durchzuführen. Das Verfahren funktioniert allerdings nur, wenn die Identität des gelösten Brennstoffs bis zur Eingangsmessung bewahrt bleibt. D.h. die Eingangsmessung muß genau die Nuklide der gelösten Brennelemente mit bekannter Anfangsanreicherung beinhalten und darf nicht durch irgendwelche Mischungsmechanismen, wie etwa durch rückgeführte Säure verfälscht werden. Im letzteren Fall muß zumindest

eine quantitative Korrektur möglich sein. In den meisten Anlagen ist aber der Gehalt von Pu und U in der rückgeführten Säure vernachlässigbar gering, so daß die Eingangsmessung direkt verwendbar ist.

Die Isotopenkorrelationen wurden auch als sog. "Fingerprints" für einen bestimmten Reaktor charakterisiert, die sich äußerst schwierig konsistent verfälschen lassen und somit ein brauchbares Überwachungsverfahren bedeuten. Die Auswertung der Isotopenkorrelationen an dem bestrahlten Kernbrennstoff, der während JEX-70 aufgearbeitet wurde, konnte bis Ende 1970 abgeschlossen werden. Ein ausführlicher Endbericht über das Gesamtexperiment wird voraussichtlich zur Genfer Konferenz im September 1971 fertiggestellt.

Außerdem ist geplant, im internationalen Rahmen historische und laufende Daten für die Auswertung von Isotopenkorrelationen zu sammeln, um das Spektrum der erfaßten Reaktoren zu vergrößern.

Tabelle 3.1/a JEX-70 : Brennstoffdaten

Brennstoff	CANDU <sup>1)</sup>	VAK <sup>2)</sup>	TRINO <sup>3)</sup>	CDN <sup>4)</sup>	Anfangsinventur	Total
Anzahl der BE	719	33	4	1507	-	-
Abbrand [Mwd/kg]	4-8	13-22	8-14	~10	-	-
Anfangsanreicherung [W/o]	0.71	2.33-2.60	2.72-3.9	4.-4.5	-	-
Kg U berechnet	9504	1961	1214	694	-	-
Kg U gemessen	9416	1928	1179	687	873.	14083.
$\Delta U/U$ gemessen [%]	+ 0.93	+ 1.71	+ 3.0	+ 1.02	-	-
Kg Pu berechnet	30.35	11.37	7.11	1.37	-	-
Kg Pu gemessen	29.91	9.95	6.70	1.22	12.62	60.40
$\Delta Pu/U$ gemessen [%]	+ 1.49	+14.30	+ 6.18	+ 12.2	-	-

1) Douglas Point Nuclear Power Station, Kanada (D<sub>2</sub>O-Moderator)

2) Versuchsanlage Kahl/Main, Deutschland (LWR)

3) TRINO, Vercellese Nuclear Power Plant, Italien (LWR)

4) EL3-Reaktor, Frankreich

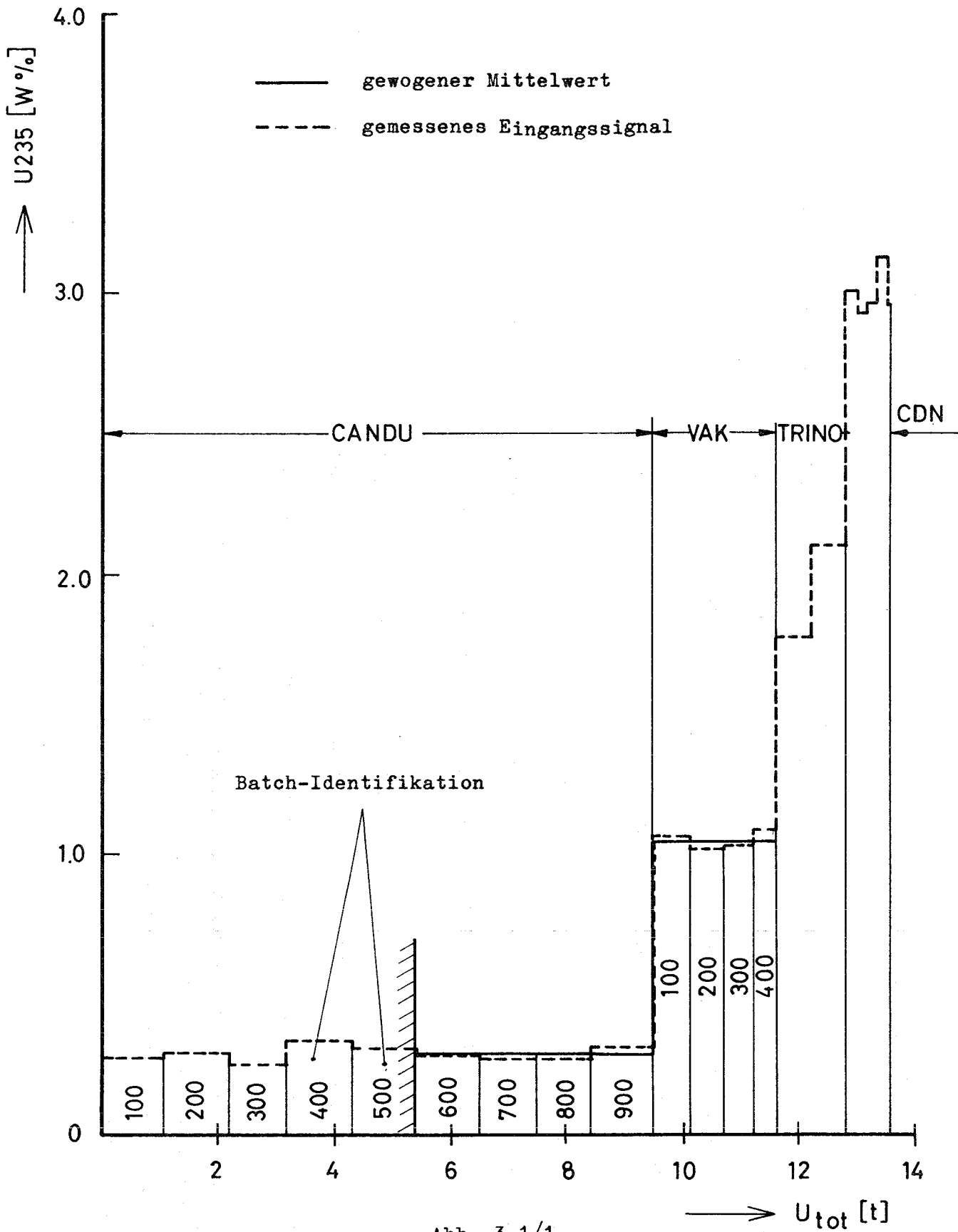


Abb. 3.1/1

Gemessenes Eingangssignal (Betreiber-Daten)  
U-235 W/o vs.  $U_{tot}$  des U-Inventar-Experimentes  
in der EUROCHEMIC-Anlage, Mol, Belgien

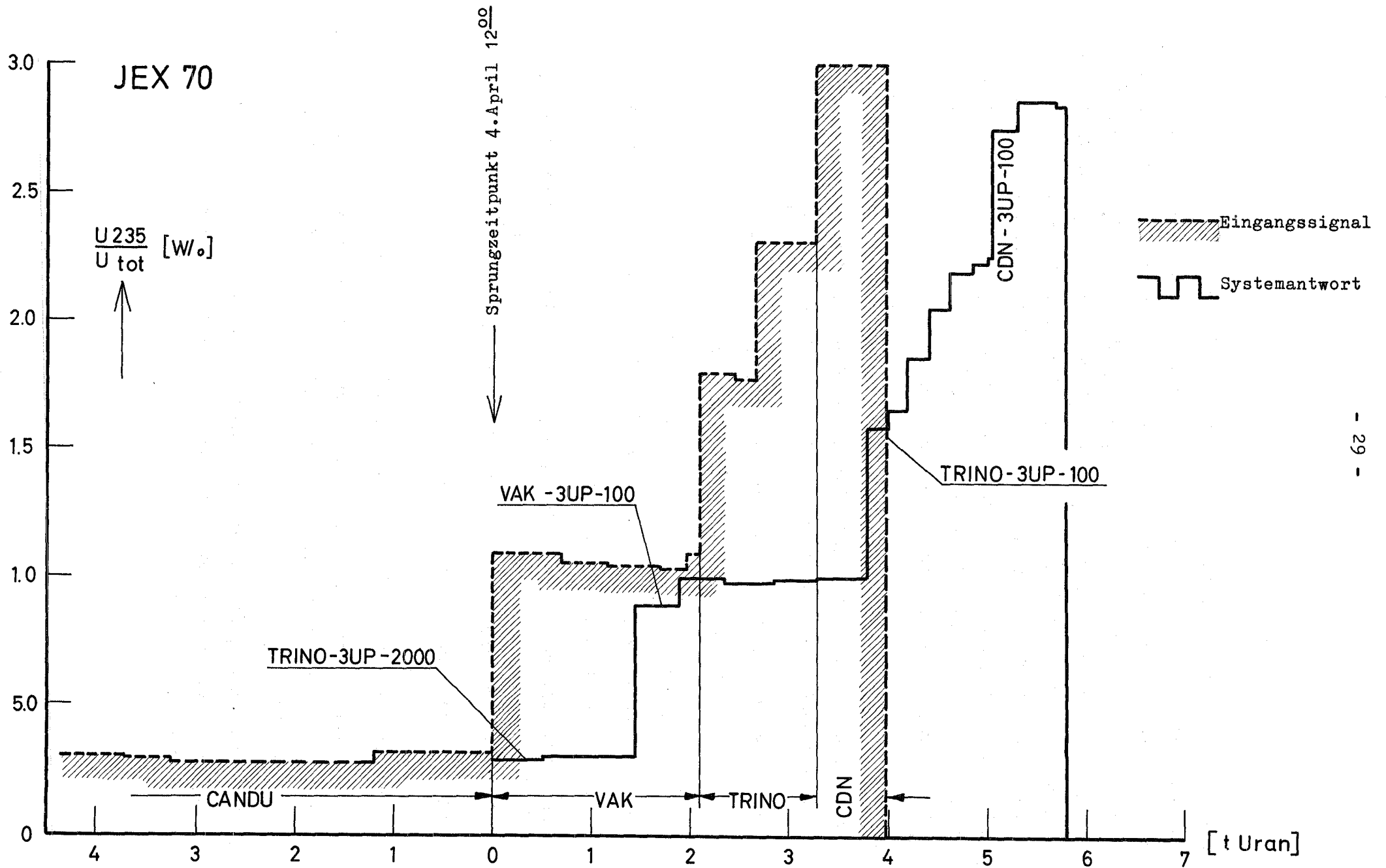


Abb. 3.1/2 Eingangssignal und Systemantwort des Uranflusses in der Wiederaufarbeitungsanlage EUROCHEMIC, Mol/Belgien

### 3.2 Interlaboratoriumstest

Anläßlich der über das integrale Überwachungsexperiment JEX-70 im Januar abgehaltenen Tagung wurde beschlossen, im Rahmen der analytischen Arbeiten auch ein umfangreiches Programm an Vergleichsanalysen unter Beteiligung einer möglichst großen Anzahl verschiedener Laboratorien durchzuführen. Ziel dieser Untersuchungen sollte es sein, grundlegende Daten über die im Routinebetrieb erreichbaren Meßgenauigkeiten verschiedener analytischer Verfahren zu erhalten, die für die Kontrolle von Kernbrennstoffen von Bedeutung sind. Darüberhinaus sollten Anhaltspunkte über notwendige weitere Entwicklungsarbeiten sowie allgemeine Erfahrungen über die Technik der Probenahme, der Probeaufbewahrung und des Transports gewonnen werden.

Die organisatorische Leitung des Experimentes und die Auswertung der Ergebnisse wurden dem IAR übertragen. Für die Durchführung der analytischen Arbeiten stellten sich folgende Laboratorien zur Verfügung:

- Bureau Central des Mesures Nucleaire, EURATOM, Geel, Belgien
- CCR EURATOM, Chemistry Division, Ispra, Italien
- EUROCHEMIC, Analytical Laboratory, Mol, Belgien
- Europäisches Institut für Transurane, EURATOM, Karlsruhe, Deutschland
- IAEA Laboratory, Seibersdorf, Österreich
- Kernforschungszentrum Karlsruhe, Institut für Radiochemie, Karlsruhe, Deutschland
- Studiencentrum voor Kernenergie, Mol-Donc, Belgien
- Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, USA.

Im einzelnen erstreckte sich das Programm auf folgende Analysenmethoden:

1. Bestimmung der Uran bzw. Plutoniumkonzentration in salpetersauren Produktlösungen mittels naßchemischer Verfahren und Röntgenfluoreszenzspektrometrie.
2. Bestimmung der Isotopenzusammensetzung von Uran und Plutonium durch Thermionen-Massenspektrometrien einschließlich  $\alpha$ -spektrometrischer Messungen des Isotops Pu-238.

3. Bestimmung der Uran- und Plutoniumkonzentration in der aktiven Lösung bestrahlter Brennelemente durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalysen.

Um den in der Praxis existierenden Bedingungen so nahe wie möglich zu kommen, wurden die erforderlichen Proben im März und April unmittelbar in der EUROCHEMIC-Anlage aus Wiederaufarbeitungskampagnen von CANDU- und VAK-Brennelementen genommen. Besondere Schwierigkeiten ergaben sich dabei bei der Auswahl für das Probenmaterial geeigneter Probenfläschchen und ihrer rechtzeitigen Bereitstellung. Für einen Teil der Proben (hoch konzentrierte und radioaktive Plutoniumproben) waren spezielle Maßnahmen zur Stabilisierung ihrer Zusammensetzung erforderlich. Für den Transport mußten spezielle Kunststoffeinsätze für die Birdcages hergestellt werden.

Zusammen mit den für Serviceanalysen vorgesehenen Proben wurden Ende April ca. 300 Probefläschchen etikettiert und verpackt. Der Abtransport verzögerte sich jedoch infolge der für einzelne Länder sehr zeitraubenden Genehmigungsverfahren bis zu 3 Monaten.

Dieser vorwiegend organisatorische Teil des Programmes, in dessen Verlauf alle an dem JEX-70 Experiment beteiligten Stellen über die technischen Einzelheiten (einschließlich Richtlinien für die Durchführung der Analysen und die zu übermittelnden Daten) in den Notizen A-1 bis A-8 laufend unterrichtet wurden, konnte Mitte des Jahres abgeschlossen werden. Bei einer erneuten Tagung der JEX-70 Teilnehmer am 2. Juli wurde der Gesamtaufwand aller analytischen Arbeiten im Rahmen des Kontrolexperimentes vorläufig auf 240 Mannwochen und 73.000 US\$ geschätzt, wovon etwa 50 % auf die Vergleichsanalysen entfallen.

Mitte September lag der überwiegende Teil der in den Laboratorien gewonnenen Ergebnisse vor. Insgesamt wurden folgende Daten übermittelt:

75 Einzelbestimmungen der Urankonzentrationen und 55 Einzelbestimmungen der Plutoniumkonzentration an Produktlösungen nach naßchemischen Verfahren und Röntgenfluoreszenzspektrometrie, ca. 1000 massenspektrometrische Isotopenverhältnisbestimmungen an Uran- und ca. 1400 an Plutonium-Produktproben, sowie 15 vollständige massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalysen der Uran- und Plutoniumkonzentration aktiver Eingangslösungen.

Darüberhinaus wurden die Ergebnisse zahlreicher Dichtebestimmungen und  $\alpha$ -spektrometrischer Messungen des Isotops Pu-238 mitgeteilt.

Nach einer vorläufigen Zusammenstellung dieser Daten fand vom 6. - 8. Oktober in Ispra eine Arbeitstagung der beteiligten Analytiker statt. Die Erfahrungen wurden eingehend diskutiert und Richtlinien für die Auswertung der Ergebnisse erarbeitet, mit der unmittelbar im Anschluß an diese Tagung begonnen wurde. Im Vordergrund stand dabei die Berechnung der Schätzwerte für die Fehlerkomponenten der verschiedenen Analysenverfahren mittels Varianzanalyse. Die sinngemäße Anwendung dieser statistischen Methode auf das teilweise (im statistischen Sinne) nicht direkt vergleichbare experimentell gewonnene Zahlenmaterial und die Interpretation der dabei gewonnenen Ergebnisse erforderten einen unerwartet hohen Aufwand.

Bis zum Jahresende konnte die Auswertung der Urankonzentrationsbestimmungen an Produktlösungen fertiggestellt und in dem Report A-9 zusammengestellt werden. Die Auswertungen der übrigen Tests folgten Anfang 1971 in den Berichten A-10 bis A-12.

Die Ergebnisse der Konzentrationsbestimmungen an den Uran- und Plutoniumproduktlösungen sind in der Tabelle 3.2/a zusammengefaßt. Während im Fall des Urans die Abweichungen von Labor zu Labor die wesentlichste Fehlerquelle darstellen, bildet bei Plutonium die als "Probenfehler" bezeichnete Komponente den Hauptbeitrag zum Gesamtfehler einer Einzelbestimmung. Sie wird vermutlich vorwiegend durch Instabilität der Plutoniumlösungen infolge von Polymerisation und Wandeffekten sowie durch die erschwerte Handhabung des Materials in den Handschuhkästen hervorgerufen.

Die Ergebnisse der massenspektrometrischen Isotopenbestimmungen sind in den Abbildungen 3.2/1 und 3.2/2 wiedergegeben. Sie zeigen deutlich die Abhängigkeit der untersuchten Fehlerkomponenten von der Größe des Isotopenverhältnisses. Bei den Messungen an Plutonium wurde eine relativ große Anzahl von "Ausreißerwerten" beobachtet. Die durch Ausreißerwerte verfälschten Meßergebnisse sind als solche nur schwer oder gar nicht erkennbar, wenn die Analysen von nur einem Labor im Routinebetrieb durchgeführt werden. Hierdurch wird eine gewisse Unsicherheit bei derartigen Meßergebnissen hervorgerufen.



Eine signifikante Inhomogenität der Lösung in dem Tank der Aufarbeitungsanlage, aus dem die Proben entnommen wurden, wurde in diesem Experiment nicht gefunden. Weiterhin wurden für die Spaltstoffflußkontrolle wesentliche Informationen über den erforderlichen analytischen Aufwand der verschiedenen Verfahren und die unter bestimmten Voraussetzungen vorteilhafte Anwendung von Dichtemessungen zur Prüfung der Homogenität verschiedener Proben gewonnen.

Fehlerkomponente	Mögliche Fehlerquellen	Relative Standardabweichungen der Fehlerkomponenten (%)	
		U	Pu
Probenahmefehler	Inhomogenität der Lösung im Tank Lösungsstufe im Fall von Pu	nicht signifikant	nicht signifikant
Probenvorbereitungsfehler	Vorbereitung der Proben in den Labors Instabilität der Proben (bei Pu)	nicht signifikant	0,49
Unterschiede zwischen Laboratorien und angewandten Meßmethoden	Ungleichheit der benutzten Standards und der angewandten Korrekturen. Zufällige Einflüsse	0,20	0,25
Zufällige Fehler	Zufallskomponenten, die die einzelne Messung beeinflussen	0,11 <sup>+) )</sup>	0,24 <sup>+) )</sup>

<sup>+) )</sup> Berechnung aufgrund chemischer Methoden allein

Tabelle 3.2/a: Berechnete relative Standardabweichungen der Fehlerkomponenten, die bei der Bestimmung der U- und Pu-Konzentrationen in Produktproben auftreten.

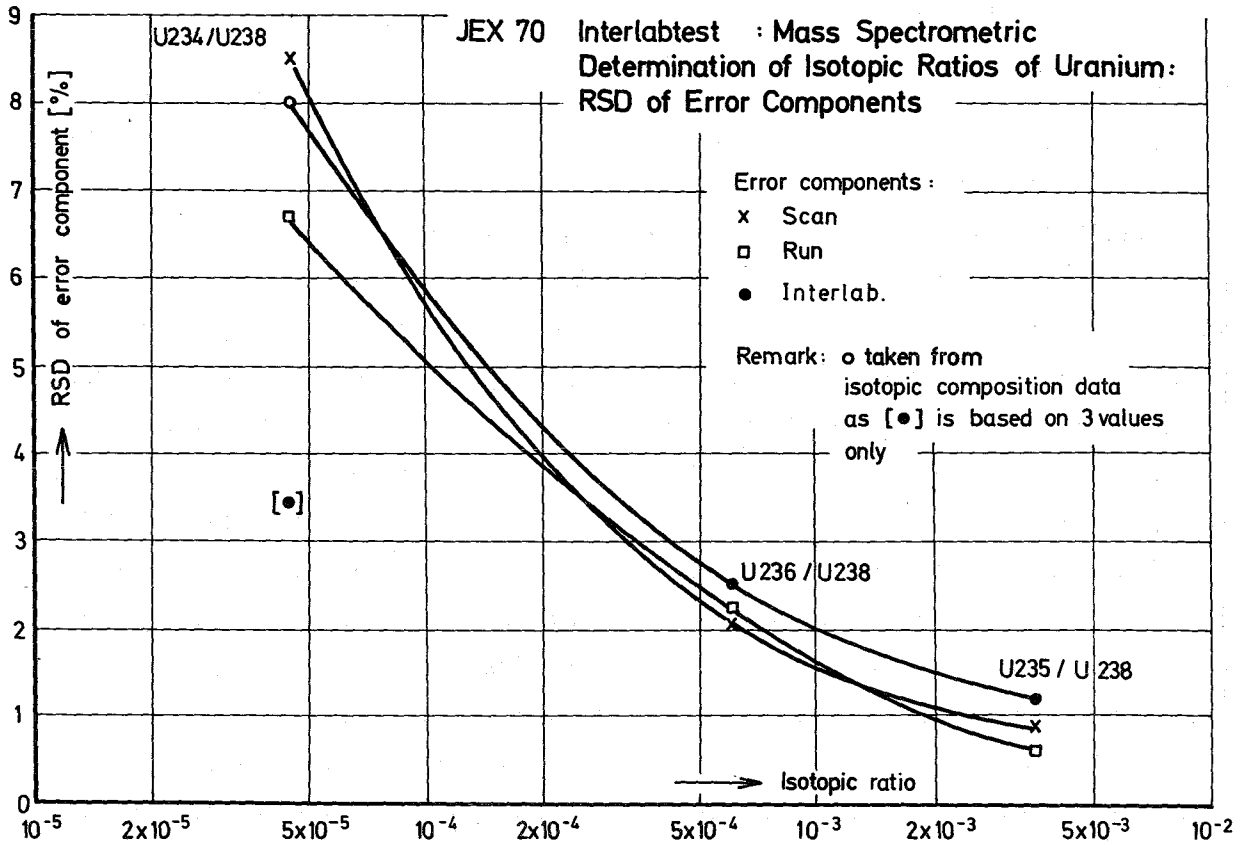


Abb. 3.2/1

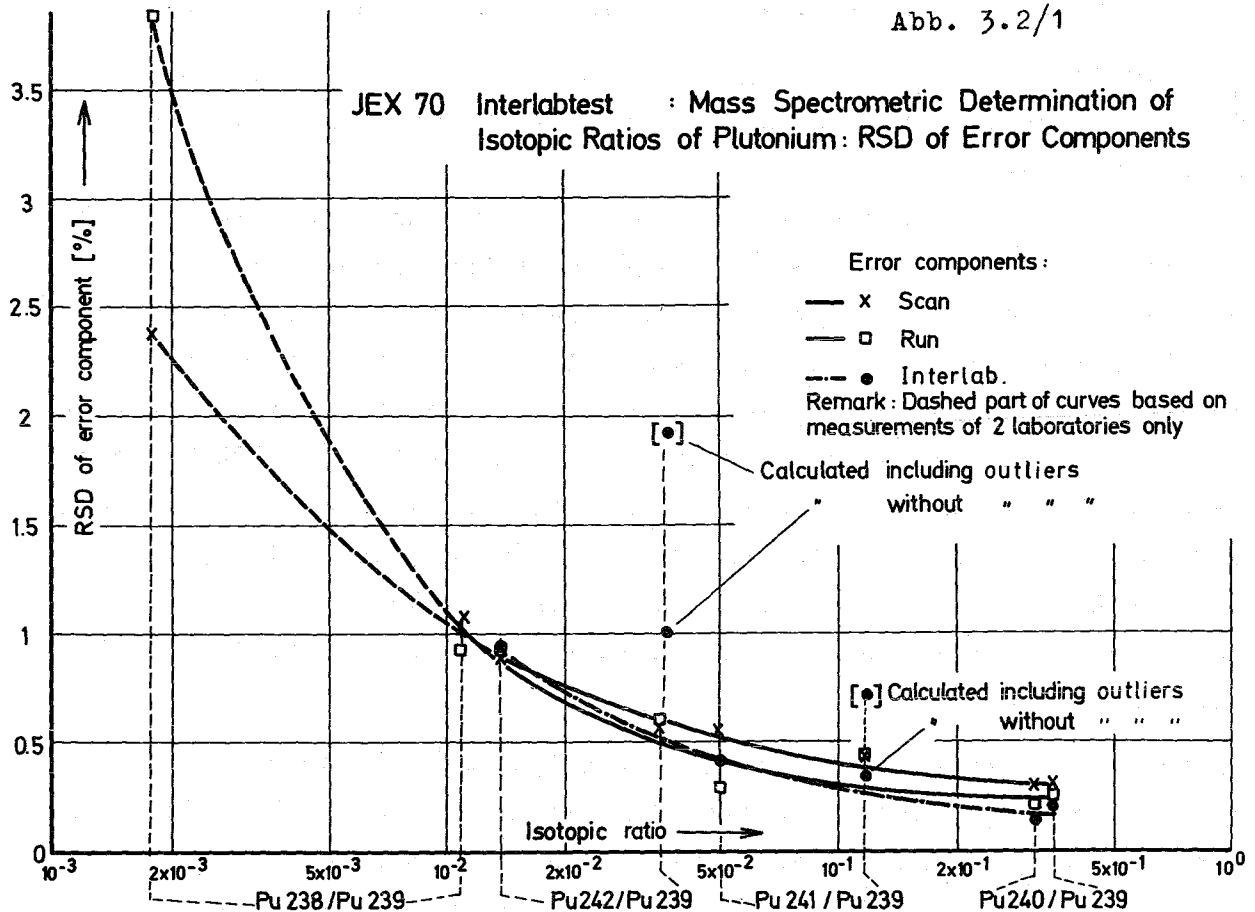


Abb. 3.2/2

### 3.3. Integrale Experimente an Reaktoren

Im Jahre 1970 wurde mit der Planung integraler Experimente in Reaktoranlagen begonnen. Besondere Bedeutung kam der vorausgegangenen Entwicklung eines Kontrollkonzeptes zu, das sowohl die Kriterien der Kontrollbehörde als auch diejenigen des Anlagenbetreibers erfüllt. Ein wesentlicher Aspekt des in Zusammenarbeit mit mehreren Betreibern entstandenen Konzepts ist, daß die Kontrolle statischer Verhältnisse in Leichtwasserreaktoranlagen einer solchen dynamischer Vorgänge vorgezogen wird, da sie jener überlegen ist. Ein aufgrund der frühzeitigen Erkenntnis, daß bei der Spaltstoffkontrolle in Reaktoren die Containmentmaßnahmen im Vordergrund stehen müssen, an die Industrie (AEG/Ffm) erteilter Auftrag führte im Frühjahr 1971 u.a. zu einer Versiegelungs- und Identifizierungsmethode, die im Rahmen des Integralen Experimentes am Kernkraftwerk Lingen erstmals in der Praxis erprobt wurde. In Übereinstimmung mit dem Betreiber und dem Brennelementhersteller (KRT / Großweilzheim) wurden zwei Brennelemente versiegelt und deren Identifizierungsmerkmale mit Hilfe der elektromagnetischen Prüfeinrichtung vor dem Einsetzen in den Reaktor registriert. (Näheres s. 4.1 )

Weitere Aktivitäten der Integralen Experimente, mit denen außer am Kernkraftwerk Lingen auch am Kernkraftwerk Gundremmingen begonnen wurde, beinhalten

- a.) das probeweise Ausfüllen von Berichtsformularen, die den neuesten Vorstellungen der IAEA/Wien entsprechend entworfen wurden ;
- b.) das Anlegen einer Datensammlung. Hierbei werden die Aktivitäten des Betreibers im Trockenlager, Naßlager und Reaktor in ihrer zeitlichen Reihenfolge aufgenommen. Neben den aktuellen Daten des Brennelementwechsels 71 werden auch entsprechende historische Daten gesammelt. Damit wird eine zeitliche Einordnung der Kontrollaktivitäten möglich, die nicht zu Interferenzen mit dem Betreiber führt;
- c.) das Erkennen von Einzelproblemen, d.h. von Umständen, die nur bei direkter Beobachtung der Brennelementwechselforgänge "vor Ort" offenbar werden.

Im Rahmen der Zusammenarbeit mit der Abteilung Reaktorbetrieb und Technik des Kernforschungszentrums Karlsruhe auf dem Gebiet der Spaltstoffkontrolle an Reaktoren leistet diese Abteilung auch einen personellen Beitrag bei der Durchführung Integraler Experimente.

#### 4. Entwicklung von Maßnahmen in Kernanlagen

In enger Zusammenarbeit mit der Industrie bemüht sich das Projekt um die Entwicklung von optimalen Überwachungsmaßnahmen in den verschiedenen Kernanlagen. Hierzu ist die Berücksichtigung der spezifischen Eigenarten jeden Anlagentyps erforderlich. Aus diesem Grund laufen z.Zt. Studien für Kernkraftwerke mit Leichtwasserreaktoren, solchen mit Schnellen Brütern und für Anreicherungsanlagen mit Gas-Ultrazentrifugen. Als Parameterstudien angelegt sollen sie die verschiedenen Möglichkeiten von Überwachungsmaßnahmen in den jeweiligen Kernanlagen untersuchen.

4.1 Für Kernkraftwerke mit Leichtwasserreaktoren wurden 1970 folgende Methoden untersucht (AEG/Frankfurt):

4.1.1 Maßnahmen zur Aufdeckung von Entwendungen einzelner Brennstoffstäbe oder kompletter Brennelemente aus dem Containment "Kernkraftwerk" durch

- ein System von Detektoren an strategischen Punkten innerhalb des Kraftwerks, das sämtliche Bewegungen strahlender Substanzen registriert (dynamische Kontrolle),
- Versiegelung und Markierung von Brennelementen, um einen Vergleich von physikalischem Inventar mit dem Buchinventar zu ermöglichen (statische Kontrolle).

4.1.2 Maßnahmen zur Verhinderung unauthorisierter Bestrahlung außerhalb von Brennelementpositionen.

Zu 4.1.1: Bei der Kontrolle des Spaltstoffflusses innerhalb eines Kernkraftwerks wird ein System von automatischen Überwachungseinrichtungen vorgesehen, das jeden Transport eines bestrahlten Brennelements aus dem Reaktordruckgefäß registriert. Für die Herausnahme bestrahlter Elemente sind zwei Wege denkbar:

- Transport zum Lagerbecken durch die Schleuse (regulärer Transportweg beim Brennelementwechsel),
- Transport direkt aus dem Druckgefäß mit Hilfe des Gebäudekrans.

Der Transport eines Brennelements mit Hilfe des Krans ist nur über eine Transportflasche möglich. Bedingt durch das große Flaschengewicht kann dieser Vorgang durch einen Lastwegschreiber im Kran registriert werden.

Komplexer ist die Erfassung von Transportvorgängen vom Reaktor ins Lagerbecken, da hier nicht nur die Bewegungsrichtung festgestellt werden muß, sondern auch zwischen bestrahlten Bündeln einerseits und aktivierten Strukturelementen andererseits unterschieden werden muß.

Für die Feststellung der Bewegungsrichtung sind Kontrollschranken auf radioaktiver oder nicht-radioaktiver Basis denkbar, etwa Lichtschranken oder Hochfrequenzschranken nach dem Prinzip der Minensuchgeräte. Am zuverlässigsten erscheinen "Emitron"-Detektoren, die in Form von mehreren Schleifen eines MgO-isolierten Koaxialkabels U-förmig an den beiden Stirnseiten des Schleusentors verlegt werden. Der erzeugte Detektorstrom liegt je nach Bestrahlungs- bzw. Abklingzeit eines durch die Schleuse geführten Brennelementes zwischen

$$10^{-9} \text{ und } 10^{-13} \text{ A.}$$

Dieser weite Bereich stellt gewisse Anforderungen an die Verstärker, ist aber noch zu bewältigen. Die Signale der beiden Detektoren werden auf eine Flip-Flop-Stufe gegeben, die eine Information über die Bewegungsrichtung ergibt.

Für die Unterscheidung zwischen Brennelementen und aktiviertem Strukturmaterial ist die Messung der integralen Gamma-Dosis eines Objektes in der Schleuse nicht ausreichend, da die Aktivität der transportierten Brennelemente erheblich schwanken kann. AEG schlägt daher vor, ein System von Detektoren zur Messung des Energiespektrums in der Schleuse zu installieren, das auf die Strahlung des Isotops Cäsium-137 ( $E_{\gamma} = 0,662 \text{ MeV}$ ) anspricht.

In Strukturmaterial kommt dieses Isotop aus Aktivierungsvorgängen (Neutroneneinfang) nicht vor, und seine Ausbeute liegt mit 6,15 % je Spaltung verhältnismäßig hoch.

Legt man eine Energieauflösung von  $\pm 10 \text{ KeV}$  der Meßeinrichtung zugrunde, sind im wesentlichen noch folgende Isotope zu berücksichtigen:

Isotop	Energie (KeV)	Anteil an Gesamtspektr. (%)	Halbwert- zeit	Ausbeute (%)
Zr	656	4	17,0 h	5,9
Zr-97	663	< 1	17,0 h	5,9
Se-83 m	650	20	57 m	0,22
Sb-131	650	37	23 m	2,6
Te-127 m	657	100	0,3 a	0,035
Ce-143	668	13	1,4 d	5,7

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß bei Entnahme eines Bündels 30 Stunden nach dem Abschalten nur Te-127 m und Ce-143 eine wesentliche Rolle spielen. Diese sind ebenfalls Isotope, die nur im Brennstoff vorkommen.

Eine Unterscheidung zwischen Brennelementen und Spaltkammern ist bei der Cs-137-Methode ebenfalls gut möglich. Während die Cs-137-Aktivität für ein Bündel

$$6,9 \cdot 10^2 \text{ Ci nach 1000 Stunden Betriebszeit}$$

$$8,7 \cdot 10^3 \text{ Ci nach 2,5 Jahren Betriebszeit}$$

beträgt, hat eine Spaltkammer mit 1 mgr U-235 eine Cs-137 Aktivität von

$$1,45 \cdot 10^{-4} \text{ Ci nach 1 Jahr Betriebszeit.}$$

Für die Messung der 662-KeV-Energie des Cs-137 werden Halbleiterdetektoren vorgeschlagen, die gegenüber Szintillationszählern die Vorteile einer hohen Lebensdauer und geringer Sättigungserscheinungen haben. Z.B. könnte ein Silizium-Detektor mit einer Kristalldicke von 1 mm vorgesehen werden.

#### Kontrolle des Spaltstoffinventars eines Kernkraftwerks (statische Kontrolle)

Voraussetzung für die Kontrolle des Spaltstoffinventars ist neben der Versiegelung der Brennelemente eine eindeutige, verfälschungssichere, im geöffneten Druckgefäß bzw. im Lagerbecken prüfbar Kennzeichnung der Elemente, um

einen gesicherten Vergleich zwischen Buchinventar und physikalischem Inventar vornehmen zu können. Versiegelung, Kennzeichnung und Identifikation der Kennzeichnung sollten mit minimalem Aufwand bei der Brennelementherstellung und bei den Prüfungen im Kernkraftwerk durchführbar sein.

AEG schlägt vor, als Siegel um die hochgebogenen Fahnen der Sicherungsbleche für die Muttern der 8 Schraubstäbe einen Blechstreifen zu legen und festzuschweißen. Ein Zerlegen von Elementen ist dann nur bei Zerstörung des Versiegelungsringes möglich. Die Kennzeichnung der Elemente erfolgt durch zufällige Massenverteilungen von Sicherungsblech, Versiegelungsring, Mutter und überstehendem Gewindezapfen. Sie wird in Nullprüfungen nach der Fertigstellung und in Wiederholungsprüfungen im Kernkraftwerk durch einen Prüfkopf mit Hohlspulen identifiziert, der über die versiegelten Gewindezapfen gesetzt wird. Die Metallteile innerhalb der Spulen bewirken eine Induktivitätsänderung der in eine Oszillatorschaltung eingebauten Spule. Die Frequenz dieses Systems wird bestimmt durch den Ausdruck

$$f = \frac{1}{2\pi L C} \quad [ \text{Hz} ]$$

mit

L = Induktivität der Spule (Henry)

C = Kapazität (Farad)

Die Selbstinduktion wiederum ist neben den geometrischen Daten Windungszahl  $n$ , Kernquerschnitt  $F$  und Spulenlänge  $l$  abhängig von der relativen Permeabilität des Kernes  $\mu_R$

$$L = \mu_R \cdot \mu_0 \frac{n^2 \cdot F}{l}$$

Die Permeabilität  $\mu_R$  ist dabei eine Funktion von :

- der Masse von Siegel, Sicherungsblech, Mutter und Gewindezapfen
- deren Massenverteilung
- den magnetischen Eigenschaften der Werkstoffe.



Diese Größen streuen infolge der Fertigungstoleranzen und bewirken eine zufällige Kennzeichnung der einzelnen Verschraubungen. Um die Sicherheit bei der Identifikation zu erhöhen, wird vorgeschlagen, mehrere oder alle der acht Verschraubungen eines Elements mit dem Prüfkopf auszumessen.

Für Frühjahr 1971 ist die Beschaffung einer Hohlspule für Vorversuche beabsichtigt.

Zu 4.1.2: Maßnahmen zur Verhinderung unauthorisierter Bestrahlung außerhalb von Brennelementpositionen

Die denkbaren Positionen, in denen Brutmaterial in einem Siedewasserreaktor eingesetzt werden könnten, nämlich

- oberhalb der Brennelemente im Dampfsammelraum
- unterhalb der Brennelemente
- im Rückströmraum
- innerhalb des Kernmantels

wurden nach den Kriterien

- Unterbringungsmöglichkeiten
- Neutronenfluß

untersucht. Diese Studie zeigte, daß oberhalb und unterhalb der Brennelementpositionen sowie außerhalb des Kernmantels der Einsatz von Brutmaterial aufgrund des geringen epithermischen Neutronenflusses nicht zu einer nennenswerten Bildung von spaltbarem Plutonium führt, so daß diese Positionen für eine unauthorisierte Bestrahlung ausscheiden.

Zwischen Kern und Kernmantel ist der Neutronenfluß dagegen noch nicht zu weit abgeklungen; allerdings ist auch hier der Einsatz größerer Brutstoffmengen kaum durchführbar, da wegen der geringen Kühlmittelströmung die Gefahr des Schmelzens des Einsatzmaterials bestehen würde.

Diese Untersuchungen zeigten, daß unauthorisierte Bestrahlung außerhalb von Brennelementpositionen voraussichtlich auch ohne konstruktive Änderungen der Kerneinbauten unmöglich ist.

4.2 Überwachungsmaßnahmen für Kernkraftwerke mit Schnellen Brutreaktoren  
Typ SNR / INTAT 113 /

---

Die für Leichtwasserreaktoren erarbeiteten Überwachungsmaßnahmen sind nicht unbedingt auch bei Schnellen Brutreaktoren anwendbar, vielmehr bestehen wichtige Unterschiede, die z.B. durch besondere Anforderungen an die Handhabung der Brennelemente, das Kontrollverfahren beeinflussen und erschweren. Die Hauptunterschiede sind:

- Schon neue Elemente enthalten große Mengen an Plutonium und müssen daher einer strengen Überwachung unterzogen werden. Da sie bei der Handhabung nicht gekühlt und nur schwach abgeschirmt zu werden brauchen, ist hier die potentielle Gefahr des unerlaubten Eingriffs am größten.
- Wegen einer gegenüber LWR etwa zehnmals höheren Leistungsdichte ist die Aktivität der bestrahlten Brennelemente wesentlich höher und demzufolge das Kühlproblem erheblich größer.
- Wegen des Natriums muß die Handhabung bestrahlter BE unter Schutzgasatmosphäre erfolgen. Das Natrium ist selbst aktiviert und muß abgeschirmt werden.
- Die Handhabung der Brennelemente kann wegen der Na-Umgebung nicht unter Sicht erfolgen.
- Die Verweilzeit im Reaktor ist bei Brennelementen ca. 1 Vollastjahr, bei Brutelementen etwa 6 mal so lang, also stark unterschiedlich.
- Brennelemente werden nur bei abgeschaltetem Reaktor gewechselt.

Die Arbeiten des Jahres 1970 untersuchen zunächst den funktionalen Ablauf der Brenn- und Brutelementhandhabung, um danach erste Ansätze für effektive Kontrollmöglichkeiten aufzuzeigen. Ausgehend von dem Prinzip, daß der Teil der Anlage, in dem sich Brenn- und Brutelemente befinden, als ein Containment aufgefaßt wird, dessen Ein- und Ausgänge überwacht und ein- und austretende Spaltstoffmengen registriert werden sollen, konzentrieren sich die untersuchten Überwachungsmöglichkeiten auf folgende 4 mögliche, z.T. alternative Maßnahmen, wobei Überlegungen zur Optimierung noch ausstehen :

- 4.2.1 Möglichst mit nur einem Kennzeichen, das gleichzeitig leicht erkennbar und schwer fälschbar sein müßte, soll eine zuverlässige Registrierung, Identifizierung und Versiegelung von Brenn- und Brutelementen ermöglicht werden.
- 4.2.2 Alle Bewegungen des Spaltstoffes in der Anlage werden registriert. Zu diesem Zweck werden alle Handhabungseinrichtungen mit Meßgeräten versehen, die Fahrwege, Hubwege, Hubkräfte sowie den Zeitpunkt des entsprechenden Vorganges aufzeichnen.
- 4.2.3 Es wird die Radioaktivität in der Nähe des Reaktors dauernd registriert, um festzustellen, ob bestrahlte Elemente aus dem Reaktor gezogen wurden.
- 4.2.4 Die Handhabungsbereiche - Sicherheitsbehälter und Nebengebäude - werden durch fotografische Aufzeichnungen überwacht.

Zu 4.2.1: Die Ein- und noch mehr die Ausgangskontrolle des Containments mit Hilfe der anzubringenden Kennzeichen läßt einen erheblichen Zeit- und Investitionsaufwand erwarten. Deshalb wird vorgeschlagen, auf diese Kontrollen im Reaktorcontainment zu verzichten und statt dessen die Ausgangskontrolle der BE-Fabrikationsanlage bzw. die Eingangskontrolle der Wiederaufarbeitungsanlage heranzuziehen, die ohnehin durchgeführt werden. Der Transport der Elemente müßte dann in versiegelten Behältern vorgenommen werden, und die Kontrolle könnte sich auf Prüfung der Unverletztheit dieser Behältersiegel beschränken. Für Sonderfälle sollte aber eine Möglichkeit der Identifizierung innerhalb des Reaktorcontainments bestehen (Beobachtungszelle).

Als mögliche Kennzeichen werden folgende vorgeschlagen:

- leicht erkennbar:

lesbare Ziffern oder verschlüsselte Merkmale, umlaufend an den Elementen angebracht, entweder durch Aufschweißen oder durch Einarbeiten (Fräsen, Schlagen)

- Versiegelung:

Die Elemente werden so gestaltet, daß einzelne Stäbe nur entfernt werden können, wenn Kopf und Fuß demontiert werden. Ein schwer verfälschbares Kennzeichen wird so angebracht, daß eine Demontage nicht unbemerkt erfolgen kann.

Schutzgitter an Fuß und/oder Kopf der Elemente mit schwer verfälschbaren Kennzeichen.

- schwer fälschbare Kennzeichen:

Schweißpunkt mit Zusatzwerkstoff, Plakette mit Schweißraupe,  
Plakette mit Stempel, Plakette mit Draht-Einbettung.

Die Untersuchungen über die zweckmäßigste Form der Ausführung der Kennzeichnung konzentrieren sich auf den Kostenfaktor und die Praktikabilität. Besonders das letztere Problem wird sich nur in Versuchen lösen lassen. Darüberhinaus ist die Verfälschungssicherheit der verschiedenen Maßnahmen aufmerksam zu beachten.

#### Zu 4.2.2: Instrumentierung der Handhabungseinrichtungen

Es stellen sich folgende Meßaufgaben (soweit jeweils zutreffend):

Messung und Registrierung der Fahrwege, Hubwege, Hubkräfte, Zeitpunkt und Zeitdauer der Bewegungen, Stellung der Verschlußorgane.

Die Meßgeräte und evt. vorgesehene Meßleitungen müssen gegen Eingriffe gesichert sein, d.h. Eingriffe müssen registriert werden, Wartung und Reparatur sollten möglich, jedoch als solche erkennbar sein. Die Meßgeräte sollten nur geringen Strahlendosen ausgesetzt sein und für die Inspektoren auch während des Reaktorbetriebes zugänglich sein. Die Auswertung der Meßergebnisse sollte einfach, eindeutig und möglichst maschinell erfolgen. Technische Einzelheiten, insbesondere auch Rückwirkungen auf andere Funktionssysteme, müssen noch untersucht werden.

#### Zu 4.2.3: Aktivitätsüberwachung in der Reaktorgrube

Im Berichtszeitraum war der Gesamtstrahlungspegel in der Reaktorgrube noch nicht bekannt, deshalb konnte eine detaillierte Instrumentierung noch nicht vorgeschlagen werden. Einige prinzipielle Schwierigkeiten, die diese Maßnahme mit sich bringt, sind jedoch bereits erkannt worden. Dazu gehören: Veränderliche Dosisleistung am Ort des Detektors durch variablen Abstand zwischen Meßobjekt und Detektor ( $D_{\min} / D_{\max} = 0,2$  bis  $0,05$ ), neue Elemente können vom Detektor nicht nachgewiesen werden, Elementwechsel können durch Anbringen einer schwachen r.a. Quelle in passender Entfernung vom Detektor vorgetäuscht werden, der Standort des Detektors ist während des Reaktorbetriebes unzugänglich, daher müßte die Aufzeichnung der Meßdaten außerhalb des Strahlungsfeldes erfolgen. Dorthin führende Meßleitungen sind gegen unerlaubte Eingriffe abzusichern.

#### Zu 4.2.4: Überwachung durch fotografische Registrierung

Mit Herstellern sollen Gespräche über die Möglichkeiten geführt werden, die Handhabungsbereiche im Sicherheitsbehälter und in den Nebengebäuden durch Photo- oder Filmaufnahmen zu kontrollieren. Hierbei sind folgende Punkte zu klären:

- Häufigkeit einer Aufnahme, daraus resultierend die erforderliche Speicherkapazität
- Versiegelung der Kamera
- Stromversorgung und deren Sicherung
- Aufstellungsorte für die Kameras und evt. Abschirmmaßnahmen
- Auswertungsmöglichkeiten.

Im Laufe des Jahres 1970 wurde der SNR-Entwurf in einigen Details, die für Überwachungsmaßnahmen von Bedeutung sind, geändert. Sie werden eine zeitliche Verzögerung für den endgültigen Entwurf des Kontrollverfahrens zur Folge haben.

#### Entwurf des Kontrollverfahrens

Ziel der Studie ist der Vorschlag für ein Kontrollverfahren, anwendbar auf Kernkraftwerke, die mit schnellen Brutreaktoren ausgerüstet sind. Dieser Vorschlag soll ggf. als Diskussionsgrundlage bei Gesprächen mit der Überwachungsbehörde dienen. Dazu sind einzelne Methoden auf ihren Aufwand und ihre Verfälschungssicherheit zu überprüfen und die Grenzen der Wirtschaftlichkeit aufzuzeigen.

#### 4.3 Entwicklung von Maßnahmen in speziellen Anreicherungsanlagen

Jeder Typ einer Kernanlage erfordert die Ausarbeitung spezifischer Überwachungsmaßnahmen. So wurde auch die Notwendigkeit erkannt, frühzeitig geeignete Überwachungsmaßnahmen für eine mit Gasultrazentrifugen arbeitende Urananreicherungsanlage zu entwickeln. Gerade solche Anlagen eignen sich in idealer Weise für die Anwendung des Prinzips der Spaltstoffflußkontrolle. In einer "Projektdefinitionsphase" wurden die wichtigsten überwachungsrelevanten Parameter festgestellt und der Rahmen für Forschungs- und Entwicklungstätigkeiten abgesteckt. Die Hauptarbeit wird von der Fa. Dornier in den Jahren 1971/72 durchgeführt werden. Dabei werden durch enge Kontakte mit den zukünftigen Betreibern solcher Anlagen realistische Betriebsbedingungen von Anfang an berücksichtigt.

Literaturverzeichnis zu den Kapiteln 1 bis 4

- [1] Gupta D.  
Das Projekt Spaltstoffflußkontrolle in Karlsruhe  
Atomwirtschaft, XV, 1, S.35-40 (1970)
- [2] Gupta D., et al.  
Das Projekt Spaltstoffflußkontrolle in Karlsruhe. Das Programm und  
einige der erzielten Ergebnisse.  
Reaktortagung 20.-22. April, Berlin (1970)
- [3] Gupta D., Seetzen J.  
Kontrollmaßnahmen in der Kerntechnik  
Aussenpolitik 21, 6, S. 338-347 (1970)
- [4] Gupta D., Schneider V.  
Überwachungsmaßnahmen zur Vermeidung der mißbräuchlichen Verwendung  
spaltbarer Transuranisotope  
Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 71 "Transuranelemente"  
(1970)
- [5] Winter H., et al.  
Development of Safeguards Procedures for Heavy Water Moderated,  
Cooled and Reflected Pressurized Water Type Reactors  
KFK 804 (1970)
- [6] Hagen A., et al.  
Development of Safeguards Procedures for a Reprocessing Plant Similar  
to the WAK Type  
KFK 1102 (1970)
- [7] Häfele W., Nentwich D.  
Modern Safeguards of Reactors and Reprocessing Plants  
SM-133/103, IAEA Symposium on Progress in Safeguards Techniques  
6.-10. Juli (1970)
- [8] Kraemer R., et al.  
Integral Safeguards Exercise in a Fabrication and Reprocessing Plant  
SM-133/86, IAEA Symposium on Progress in Safeguards Techniques  
6.-10. Juli (1970)
- [9] Schneider V.W., et al.  
Existing Instruments for Safeguarding Fabrication Plants  
SM-133/1, IAEA Symposium on Progress in Safeguards Techniques  
6.-10. Juli (1970)

- [10] Avenhaus R., Gupta D.  
Effective Application of Safeguards Manpower and Other Techniques  
in Nuclear Fuel Cycles  
SM-133/80, IAEA Symposium on Progress in Safeguards Techniques  
6.-10. Juli (1970)
- [11] Gmelin W., Kraemer, R.  
Analysis of Components of the Material Unaccounted for  
SM-133/86, IAEA Symposium on Progress in Safeguards Techniques  
6.-10. Juli (1970)
- [12] Gupta D.  
Different Aspects of Systems Analysis  
SM-133/107, IAEA Symposium on Progress in Safeguards Techniques  
6.-10. Juli (1970)
- [13] Drosselmeyer E., Kraemer R., Rota A.  
Application of Digital Simulation Techniques for Process Inventory  
SM-133/18, IAEA Symposium on Progress in Safeguards Techniques  
6.-10. Juli (1970)
- [14] Avenhaus R., Höpfinger E.  
A Decision Theoretical Model for an Inspection System Based on  
Material Measurements  
SM-133/88, IAEA Symposium on Progress in Safeguards Techniques  
6.-10. Juli (1970)
- [15] Beinhauer R., Bierlein D.  
Game Theoretical Models for Inspection Procedures  
SM-133/82, IAEA Symposium on Progress in Safeguards Techniques  
6.-10. Juli (1970)
- [16] Avenhaus R.  
Fortschritte in der Technik der Sicherheitskontrolle  
Atomwirtschaft, XV, 11, S. 527 (1970)
- [17] Avenhaus R., et al.  
Verification of Input Analysis of a Reprocessing Plant by Means  
of Composite Sample Technique  
KFK 1104 (1970)
- [18] Hagen A., et al.  
Die qualitativen Überwachungsmaßnahmen im Rahmen der Spaltstoff-  
flußkontrolle  
KFK 1108 (1970)



- [19] Hagen, A., Herre, F., Gupta, D.,  
Design Criteria for Reprocessing Plants.  
KFK 1107 (1970)
- [20] Gupta, D., Drosselmeyer, E., Hagen, A., Kurz, P.,  
Development of safeguards procedures for an ALKEM-  
type plant fabricating plutonium fuel elements for  
fast breeder reactors  
790 / RB IAEA 1970/71
- [21] INTAT 113 Entwicklung von Methoden zur Spaltstoff-  
flußkontrolle für den SNR. Erster Zwischenbericht.  
Bensberg 1970
- [22] AEG - E 31 Bericht 1736 / 1970



## Abschnitt II

(C. Weitkamp, IAK)

5. Zerstörungsfreie Methoden
  - 5.1 Verzögerte  $\gamma$ -Strahlung im Millisekundenbereich
  - 5.2 Verzögerte  $\gamma$ -Strahlung im Minutenbereich
  - 5.3 Neutroneneinfang-Gammastrahlung
  - 5.4 Radioaktive Eigenstrahlung
  - 5.5 Homogenitätsprüfung durch kombinierte Messung von charakteristischer  $\gamma$ - und Röntgenstrahlung
  - 5.6 Neutronen-Koinzidenzmessungen
  - 5.7 Messungen mit Antimon-Beryllium-Neutronen
  - 5.8 Reaktivitätsmessungen
  - 5.9 Abfallmessungen mit verzögerten Neutronen
  - 5.10 Abfallmessungen mit passiven Verfahren
  - 5.11 Kalorimeter
  - 5.12 Bremszeitspektrometer
  - 5.13 Gamma-Schleusen



## 5. Zerstörungsfreie Methoden

Im nuklearen Brennstoffzyklus durchläuft das spaltbare Material viele Punkte, an denen eine qualitative oder quantitative Bestimmung durchgeführt werden muß; die qualitative Bestimmung (d.h. der Nachweis der An- oder Abwesenheit) von Spaltstoff ist zur Gewährleistung eines lückenlosen Containments, die quantitative Bestimmung (d.h. die Messung von Spaltstoffart und -menge) zur Erstellung bzw. Schließung der Mengenzu- und -abflüsse erforderlich.

Für Nachweis und Messung von Spaltmaterial steht eine große Zahl Methoden und Verfahren zur Verfügung, die die verschiedenen Anforderungen verschieden gut erfüllen. Der Katalog der Anforderungen an Verfahren und Instrumente enthält Begriffe wie

- Reproduzierbarkeit,
- Genauigkeit,
- kurze Meßzeit,
- Anwendbarkeit auf verschiedene Stoffe (Elemente, Isotope),
- Anwendbarkeit auf verschiedene Formen (Aggregatzustände, Gemische, Behälterformen),
- Einfacher Aufbau,
- Einfache Bedienung,
- Niedrige Erstellungskosten,
- Niedrige Betriebs- und Wartungskosten,
- Automatisierbarkeit,
- Transportierbarkeit,
- Flexibilität,
- Verfügbarkeit,



Transparenz,  
Verfälschungs- und Betrugssicherheit,  
Versiegelbarkeit,  
Elementspezifität,  
Isotopenspezifität,  
Geringer Eichaufwand,  
Unabhängigkeit von Zusatzinformation,  
Fortgeschrittener Entwicklungsstand, u.a.m.

Diese Forderungen bedingen sich teilweise gegenseitig, teilweise schließen sie einander aus; und je nach Anwendung sind sie von sehr unterschiedlicher Bedeutung.

Nun ist das Spaltmaterial in einem Teil des Kernbrennstoffkreislaufs direkt zugänglich, z.B. da, wo es als Flüssigkeit oder Pulver vorliegt, in anderen Teilen des Brennstoffkreislaufs dagegen nicht ohne weiteres, so überall dort, wo es, zu Tabletten oder Plättchen gepreßt und gesintert, in Brennstäbe oder Brennelemente verpackt und dicht umschlossen ist. An manchen Stellen ist die Entnahme einer Probe zwar möglich, aber teuer und umständlich oder einfach unpraktisch und wird deshalb nach Möglichkeit vermieden; ein Beispiel hierfür ist in Dosen gasdicht verpacktes Plutoniumoxid als Rohstoff für die Brennelementfertigung. Das Entnehmen einer Probe kann auch prinzipiell möglich, aber in der Praxis wegen mangelnder Repräsentanz wertlos sein; dies ist z.B. bei Abfallfässern der Fall, in denen im allgemeinen sehr geringe Mengen Spaltstoff mit großen Mengen anderen Materials gemischt werden.

Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, die verschiedenen Meßverfahren in zwei große Gruppen zu unterteilen, je nach dem, ob sie den zu untersuchenden Stoff nach Menge, Form oder Beschaffenheit makroskopisch verändern (z.B. durch die Entnahme einer Probe) oder nicht, und diese zerstörungsfreie Verfahren zu nennen; jene werden analog dazu meist als zerstörende Verfahren bezeichnet. Alle Methoden, die heute angewandt werden,

sind in den zugrundeliegenden Prozessen und oft auch in der Durchführung komplex und indirekt. Gleichwohl spricht man auch von direkten (für zerstörende) und indirekten (für zerstörungsfreie) Verfahren. Den zerstörungsfreien Methoden ist dieser Abschnitt des vorliegenden Berichts gewidmet; die zerstörenden Methoden werden im nächsten Abschnitt behandelt.

Bei der Entwicklung zerstörungsfreier Verfahren, wie sie seit 1969 in Karlsruhe verfolgt wird, mußte aufgrund der begrenzten Sach- und besonders Personalmittel eine Auswahl getroffen werden. Hierbei standen zwei Gesichtspunkte im Vordergrund. Zum einen erschien es nicht sinnvoll, die Entwicklung von Methoden aufzugreifen, an denen schon andere leistungsfähige Gruppen arbeiteten und ermutigende Teilergebnisse erzielt hatten, wenn nicht besondere Gründe dafür vorlagen. Zum anderen konnten die erfolgversprechenden Vorhaben in zwei Gruppen unterteilt werden, je nach dem, ob es sich vorwiegend um die Erarbeitung der grundlegenden physikalischen Daten und den Nachweis der Anwendbarkeit einer Methode oder um technische Entwicklungsarbeit bis hin zur Fertigung eines serienreifen Instruments handelte. Während die erste Gruppe im Zentrum selbst durchgeführt wurde, ließen sich für die zweite Gruppe Industriefirmen finden, die sich an den Forschungsvorhaben auf der Grundlage von Entwicklungsverträgen beteiligten, so daß sich für diese Gruppe die Arbeit des Zentrums auf die Abwicklung der Verträge und mehr grundlagenorientierte Zuarbeiten dazu, die teilweise allerdings einigen Umfang erreichten, beschränken konnte.



Der folgende Bericht gibt einen Überblick über die Forschungsvorhaben, an denen im Jahre 1970 gearbeitet wurde. Umfassende Unterlagen über die Gesamtheit der Aktivitäten sind aber bisher nicht zusammengestellt worden. Deshalb wird, getrennt nach einzelnen Methoden, hier eine synoptische Darstellung versucht, in der auf die im Jahr 1970 durchgeführten Teilaufgaben nicht besonders abgehoben wird, obgleich der weitaus überwiegende Teil der bisherigen Ergebnisse im Jahre 1970 gewonnen wurde. Mag dieser Bericht in seinem Umfang das für einen Jahresbericht übliche Maß überschreiten, so soll er auch dem Leser erlauben, einen Überblick über die Arbeiten zu gewinnen, der den Fortgang der einzelnen Vorhaben nicht von Anfang an verfolgt hat. Dabei werden, beginnend bei reinen Grundlagenarbeiten zur Entwicklung prinzipiell neuer Verfahren, die verschiedenen Vorhaben in der Reihenfolge steigenden Entwicklungsstandes behandelt. Wissenschaftliche Vollständigkeit ist indessen nicht angestrebt, Hierzu wird auf die zu den einzelnen Arbeiten erschienenen Veröffentlichungen hingewiesen. Ebenso wird mit diesem Bericht nicht die Absicht verfolgt, die einzelnen Verfahren in ihrem gegenwärtigen Entwicklungsstand zu werten oder die Anwendung einzelner Verfahren in der Praxis vorzuschlagen oder abzulehnen; ein solcher Versuch wird Gegenstand einer gesonderten Studie sein.

### 5.1 Verzögerte $\gamma$ -Strahlung im Millisekundenbereich

Bestrahlt man eine Probe spaltbaren Materials mit Neutronen oder hochenergetischen  $\gamma$ -Quanten, so werden neben anderen Reaktionen Kernspaltungen induziert, die von der Emission intensiver verzögerter  $\gamma$ -Strahlung begleitet sind. Je nach ihrer Entstehung unterscheidet man die sog. isomere Komponente, die von der Abregung isomerer Zustände der primären Spaltprodukte herrührt und in Zeiten  $\lesssim 10^{-3}$  s nach dem Spaltprozeß emittiert wird, und die sog. Betakomponente, die aus der Abregung der Folgeprodukte nach  $\beta$ -Zerfällen resultiert und für Zeiten  $> 10^{-3}$  s überwiegt. Für

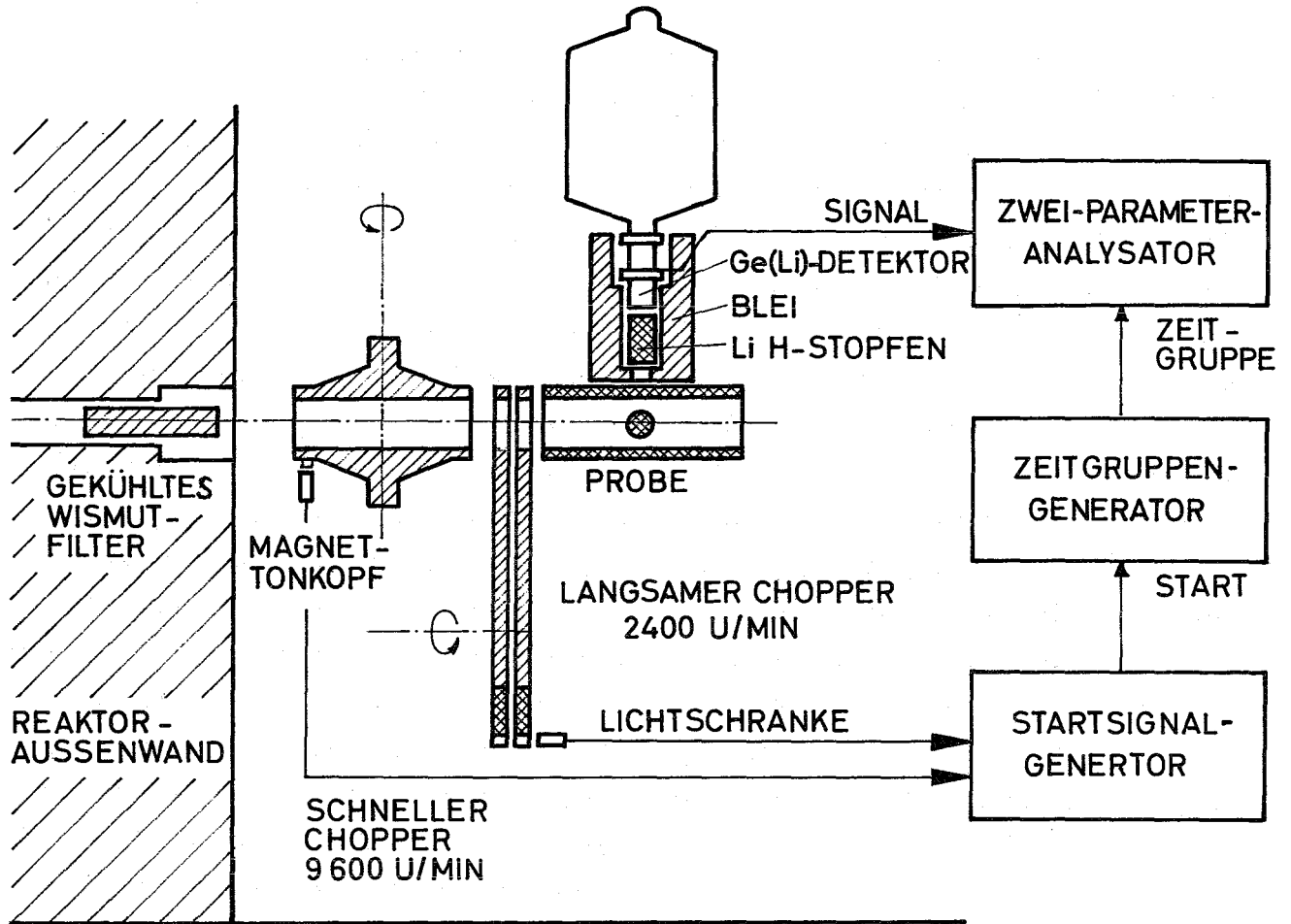


Abb. 5.1/1

# ANORDNUNG ZUR MESSUNG DER VERZÖGER- TEN GAMMASTRAHLUNG IM MILLISEKUNDEN- BEREICH

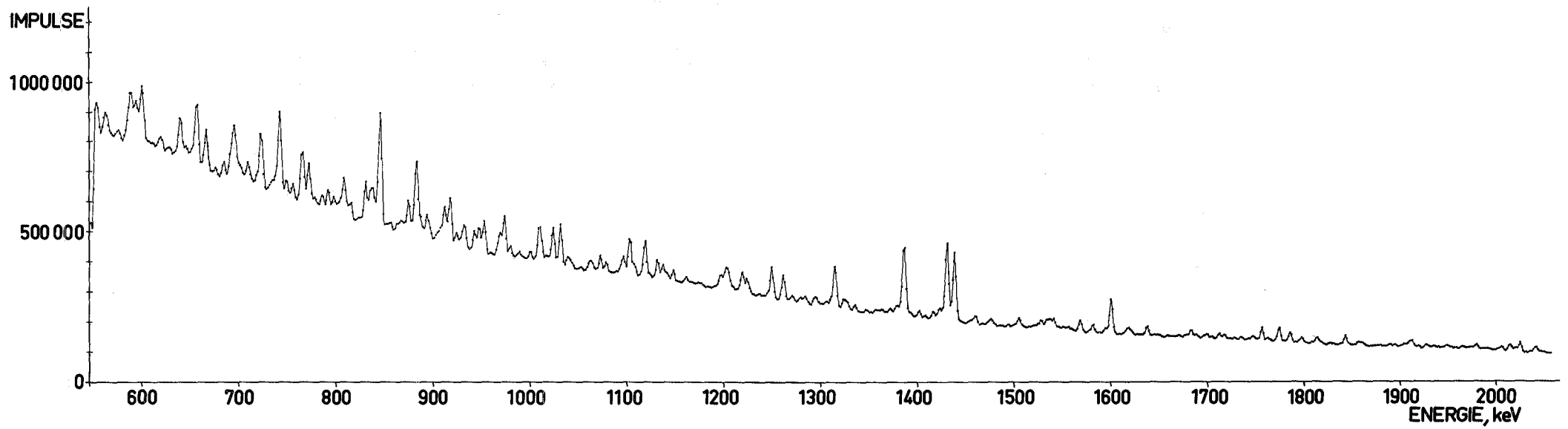


Abb. 5.1/2 VERZÖGERTES  $\gamma$ -SPEKTRUM NACH DER SPALTUNG VON  $^{235}\text{U}$  DURCH THERMISCHE NEUTRONEN

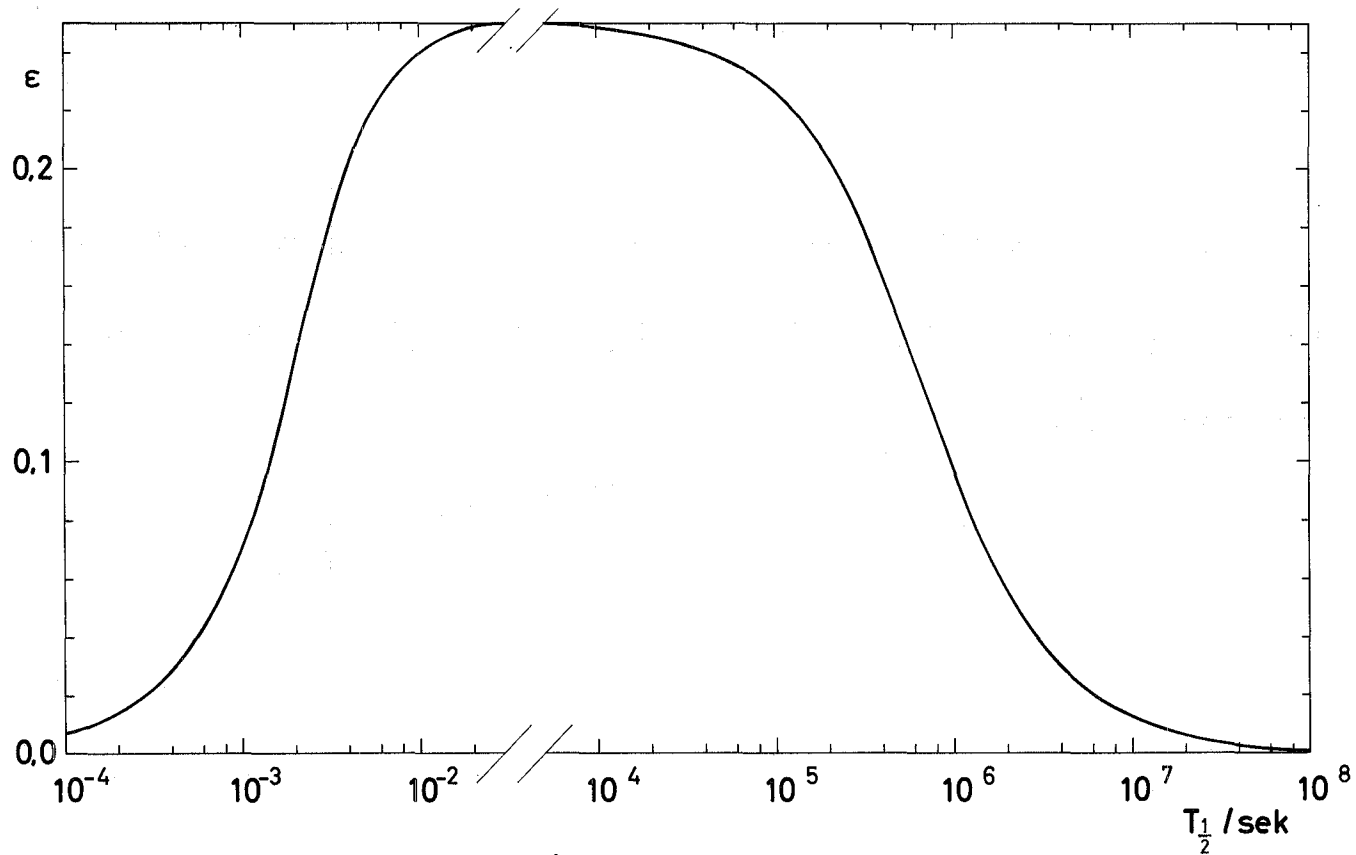


Abb. 5.1/3

ANSPRECHWAHRSCHEINLICHKEIT  $\epsilon$  DER GEPULSTEN MESSUNG FÜR VERZÖGERTE  $\gamma$ -STRAHLUNG DER HALBWERTZEIT  $T_{1/2}$ , BEZOGEN AUF DIE MESSUNG IM KONTINUIERLICHEN STRAHL, FÜR FOLGENDE PARAMETER: TASTVERHÄLTNIS 1:1, PULSFREQUENZ 50 Hz, MESSZEIT 429 h

praktische Zwecke erscheint der Zeitbereich unterhalb 100 sek am aussichtsreichsten, weil die jedenfalls für die Messung kleinerer Brennstoffeinheiten (z.B. Stäbe) zur Verfügung stehende Zeit in dieser Größenordnung liegt. Gerade in diesem Zeitbereich ist aber über die verzögerten Spektren nach Spaltung der verschiedenen Nuklide sehr wenig bekannt. Eine Zusammenstellung der bis zum Jahre 1968 publizierten Literatur findet sich in Ref. (1). Um die Spektren der verzögerten Gammastrahlung von  $^{235}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  und  $^{241}\text{Pu}$  im Zeitbereich zwischen 100  $\mu\text{s}$  und einigen Sekunden nach der Spaltung zu messen, wurden daher eine Dreifach-Chopper-Anordnung gebaut und eine Meßapparatur zur Untersuchung der prompten Neutroneneinfang-Gammastrahlung, wie sie in Abschnitt 5.2 dieses Berichts näher beschrieben wird, so modifiziert, daß sie auch systematische Messungen der  $\gamma$ -Spektren in Abhängigkeit von der Halbwertszeit der emittierenden Kerne gestattet.

Eine schematische Darstellung der Anordnung zeigt Abb. 5.1/1. Ein durch 20 cm Wismut gefilterter kollimierter Strahl thermischer Neutronen aus dem Reaktor FR 2 durchläuft drei mechanische Chopper, die einzeln oder gemeinsam betrieben werden können und Tastverhältnisse zwischen 1:1 und 1:25 000 gestatten. Niedrige Tastverhältnisse sind für Messungen an stationären Proben im Bereich der kürzesten Halbwertszeiten von Bedeutung, um den Aufbau störender längerlebiger Aktivitäten zu reduzieren. Eine Aufstellung der wichtigsten apparativen Daten enthält Tabelle I; weitere Einzelheiten der Apparatur können den Ref. (2) und (3) entnommen werden.

Ein typisches Spektrum verzögerter  $\gamma$ -Strahlung zeigt Abb. 5.1/2. Die zugehörige Gewichtsfunktion, aus der die relative Ansprechwahrscheinlichkeit des Systems als Funktion der Halbwertszeit hervorgeht, ist in Abb. 5.1/3 wiedergegeben. Man erkennt, daß das System für Halbwertszeiten im Gebiet zwischen etwa  $10^{-3}$  und 1 Sekunde besonders empfindlich ist. Bei langen Meßzeiten werden auch längerlebige Nuklide nachgewiesen, im vorliegenden Falle bis etwa  $10^6$  Sekunden. Für Halbwertszeiten unterhalb  $10^{-3}$  s nimmt die Empfindlichkeit ab, weil der größte Teil der

Tabelle I

Apparative Daten der Dreifach-Chopper-Anordnung zur Messung verzögerter  $\gamma$ -Strahlung im Millisekundenbereich

Neutronenstrahl:

Kanal	D <sub>2</sub> O <sub>ST</sub> am Karlsruher Reaktor FR 2
Streukörper	Graphitzylinder, 44 mm $\phi$ x 80 mm Länge
Filter	Wismut, 20 cm lang, kühlbar
Strahlquerschnitt	7 cm <sup>2</sup>
thermischer Neutronenfluß	$2,79 \cdot 10^7$ cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> ungekühlt, $4,85 \cdot 10^7$ cm <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> gekühlt
Kadmiumverhältnis	280 ungekühlt, 480 gekühlt

Schneller Chopper:

Rotationsachse	vertikal, senkrecht zum Strahl
Anzahl Rotoren	1
Höchstzahl	9600 U/min
Rohrdurchmesser	17 cm
Schlitzzahl	1, symmetrisch
Material	53,5 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 46,5 % Plexigum <sup>R</sup> 339
Transmission für thermische Neutronen	$3,4 \cdot 10^{-5}$ cm <sup>-1</sup>
maximale Pulsfolgefrequenz	320 Hz
minimale Pulsbreite	54 $\mu$ s
Tastverhältnis	1,72 % = 1:60

Langsamer Chopper:

Rotationsachse	horizontal, parallel zum Strahl
Anzahl Scheiben	2, mechanisch gekoppelt; auswechselbar
Höchstzahl	2400 U/min
Scheibendurchmesser	34,5 cm
Anzahl Löcher	1 oder 2
Lochdurchmesser	16° oder 90°
Material	66,0 % Li <sub>2</sub> <sup>6</sup> CO <sub>2</sub> + 34,0 % Plexigum <sup>R</sup> 339
Dicke	10 mm
Transmission	$1,0 \times 10^{-7}$
maximale Pulsfolgefrequenz:	1 Scheibe: 40 Hz (1 Loch), 80 Hz (2 Löcher) 2 Scheiben: 2,2 Hz
minimale Pulsbreite	1,1 ms
Tastverhältnis	eine Scheibe: 50 % = 1:2 bis 4,5 % = 1:22 zwei Scheiben: 0,20 % = 1:50 ganzes System: 0,0034 % = 1:30 000

erzeugten Kerne noch während des Neutronenpulses wieder zerfällt, für größere Halbwertszeiten sinkt die Zerfallsrate und damit die Zahl der während der Gesamtdauer des Experiments zerfallenden Kerne.

Systematische Messungen, die einen großen Energie- und Halbwertszeitenbereich überdecken, erfordern die Aufnahme von Spektren mit verschiedenen Choppergeschwindigkeiten und Gesamtmeßzeiten, möglichst mit bewegten Proben (1). Weil die Anordnung an demselben Kanal wie die Apparatur zur Messung der  $(n,\gamma)$ -Spektren aufgebaut ist und einen Teil jener Apparatur darstellt (s. Abschnitt 5.3) und weil die  $(n,\gamma)$ -Untersuchungen bisher vorrangig betrieben worden sind, steht die Durchführung dieses systematischen Messungen über den gesamten erfaßbaren Halbwertszeitenbereich noch aus. Eine besondere Schwierigkeit bestand bisher auch in der begrenzten Lebensdauer der Ge(Li)-Detektoren beim Beschuß mit schnellen Spaltneutronen aus den Proben; mit lithiumfreien Ge-Detektoren, wie sie in Kürze verfügbar sein werden, und hochdruckverdichtetem Lithiumhydrid als Abschirmsubstanz scheint dieses Problem der Lösung näherzukommen.

## 5.2 Verzögerte $\gamma$ -Strahlung im Minutenbereich

Ogleich über die  $\gamma$ -Spektren aktivierten Spaltstoffs im Zeitbereich oberhalb einiger Minuten eine Reihe Arbeiten publiziert wurden, fehlte bisher ein systematischer Vergleich der Spektren von Uran und Plutonium unter identischen Meßbedingungen. Deshalb wurden die Spektren von  $^{235}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$  an zwei bis auf die Zusammensetzung identischen Proben daraufhin untersucht, welche charakteristischen Unterschiede zu erkennen sind und welcher Zeitbereich sich für die getrennte Bestimmung der beiden Spaltstoffe am besten eignet (4). In der folgenden Tabelle II sind die Parameter des Experiments charakterisiert; Tabelle III zeigt die wichtigsten Resultate. Man sieht, daß sich die Intensitäten

Tabelle II

Experimentelle Bedingungen für den Vergleich der verzögerten  $\gamma$ -Strahlung von  $^{235}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$  im Minutenbereich

Proben	Uran	Plutonium
Menge:	10.17 g $\text{UO}_2$	10.36 g $\text{PuO}_2$
Anreicherung:	92.932 % $^{235}\text{U}$	90.436 % $^{239}\text{Pu}$
Abmessungen:	Zylinder; 8.6 mm $\phi$ x 44 mm Länge	
Detektor:	Ge(Li), 20 cm <sup>3</sup>	
Bestrahlungskanal:	k-Kanal der thermischen Säule am Reaktor STARK	

einiger Linien, besonders bei den längeren Abklingzeiten, deutlich unterscheiden und für den getrennten Nachweis beider Spaltstoffe geeignet sind. Besonders für Stabbündel oder für hochangereicherte Stäbe ist jedoch noch die Frage nach der günstigsten Energie der induzierenden Neutronen und ihrer Erzeugung zu klären.

### 5.3 Neutroneneinfang-Gammastrahlung

Bei der Absorption von Neutronen durch spaltbares Material zerfällt stets nur ein Teil der gebildeten Compoundkerne in zwei Fragmente; ein anderer Teil gibt seine Anregungsenergie als  $\gamma$ -Strahlung ab, wobei keinerlei sonstige Teilchen emittiert werden. Dieser sog. Neutroneneinfangprozeß weist, wenn er sich auf die Analyse spaltbaren Materials anwenden läßt, Vorzüge gegenüber anderen Verfahren auf (5), von denen hier nur die zwei wichtigsten genannt werden sollen:



Tabelle III

Peakzählraten pro Minute für einige verzögerte  $\gamma$ -Linien von  $^{235}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$  nach Bestrahlung mit thermischen Neutronen

	$^{235}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{235}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{235}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{235}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{235}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$
Bestrahlungsdauer/min	2		2		2		2		2	
Abklingzeit/min	2		5		10		30		90	
Meßzeit/min	2		5		10		10		10	
Neutronenfluß/ $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$10^7$		$10^7$		$10^6$		$10^6$		$10^6$	
$\gamma$ -Energie/keV										
642					<u>22.5</u>	<u>51.2</u>				
724							-	64.0	-	68.7
743							47.3	18.2	34.2	17.2
771							<u>50.0</u>	<u>104.4</u>	18.2	99.0
832	<u>1315.0</u>	<u>683.5</u>								
847							108.9	112.4		
975	<u>514.0</u>	<u>393.0</u>								
1032			<u>279.0</u>	<u>72.6</u>	<u>29.7</u>	<u>7.4</u>	<u>66.3</u>	<u>19.5</u>		
1248			210.8	78.8	18.3	5.7	43.3	7.6		
1426	801.5	526.5								
1436							81.5	60.0	33.2	16.3
1642			<u>24.8</u>	<u>86.4</u>						
Zählratenverhältnis (unterstrichene Werte)	2.56	1.74	11.2	0.84	1.32	0.14	1.33	0.19	1.9	0.17
Diskriminierungsverhältnis ( $^{235}\text{U} : ^{239}\text{Pu}$ )	1.47		13.3		9.4		7.0		11.2	

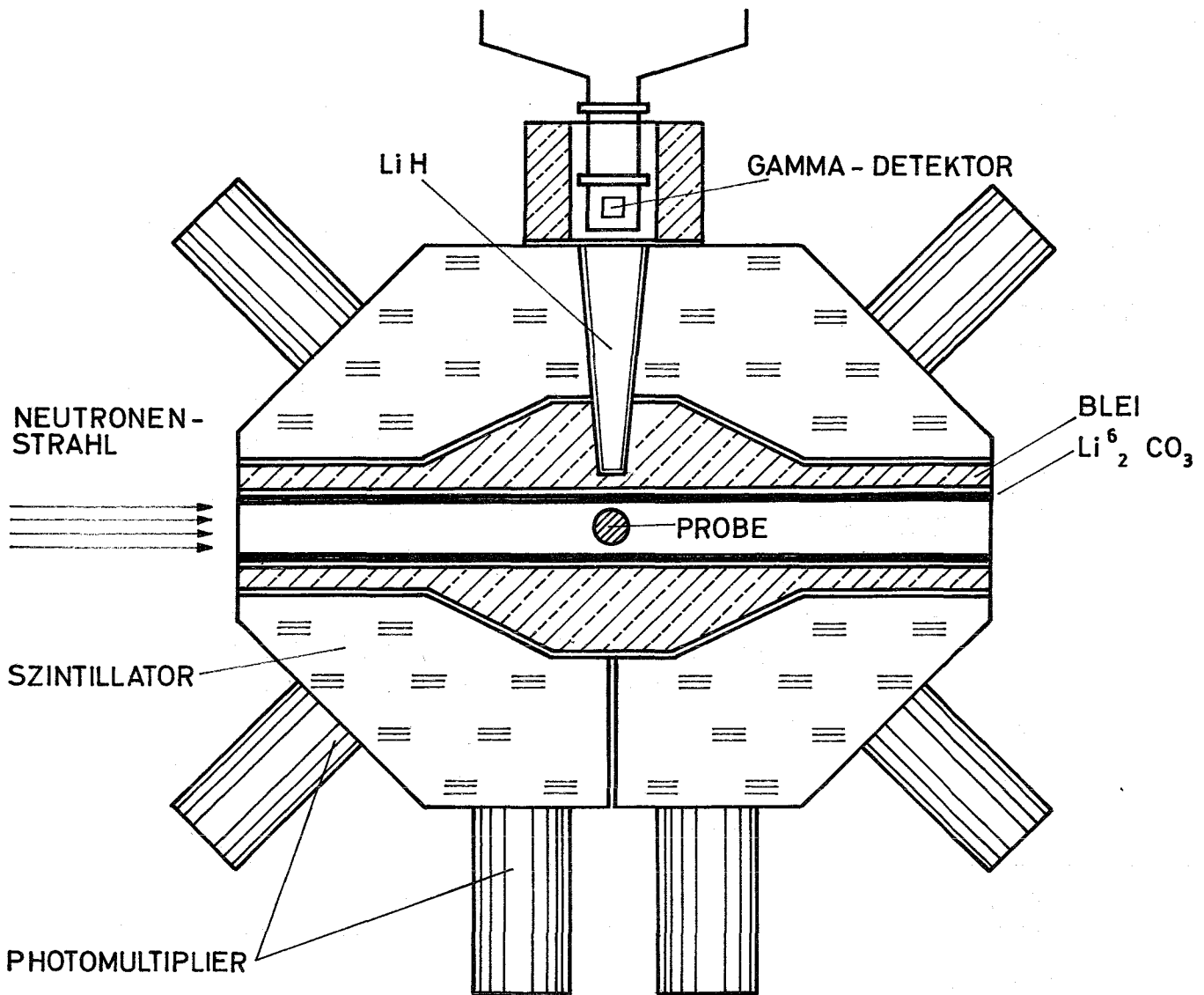


Abb 5.3/1

# SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES SPALTNEUTRONEN - KOINZIDENZ - ANTIKOINZIDENZ GAMMA-SPEKTROMETERS

- a) Isotopenspezifität: Die  $\gamma$ -Abregung des Compoundzustandes führt mit der größten Wahrscheinlichkeit auf die relativ weit auseinanderliegenden Kernzustände niedriger Anregungsenergie und damit zu  $\gamma$ -Linien geringer Liniendichte, die für jedes Isotop charakteristisch sind.
- b) Transparenz: Das Absorptionsminimum für elektromagnetische Strahlung liegt bei einer Energie von 4 MeV; die charakteristischen primären Übergänge, die zu Neutroneneinfang-Gammalinien führen, liegen genau in diesem Energiebereich.

Es erschien daher sinnvoll, die Anwendbarkeit des Verfahrens auf die quantitative Analyse von Spaltstoff zu untersuchen. Allerdings waren die physikalischen Daten, die dazu erforderlich sind, bisher nicht bekannt: Messungen der Neutroneneinfang-Gammaspektren spaltbarer Nuklide lagen nicht vor. Deshalb wurde ein Programm in Angriff genommen, dessen Ziel die Trennung des  $\gamma$ -Spektrums nach prompter und verzögerter Komponente aus der Spaltung und der Komponente aus dem Einfang von Neutronen zum Ziel hatte. Aus den separierten Komponenten sollten die für eine Anwendung relevanten Werte für die  $\gamma$ -Energien und -Intensitäten errechnet werden.

Zur Trennung des prompten Spaltungs-Gammaspektrums vom Einfangspektrum wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß der Spaltprozeß von der Emission prompter Neutronen begleitet ist, der Einfangprozeß nicht. Daher wurde am Reaktor FR 2 ein Neutronenkoinzidenz-Antikoinzidenz-Gammaspektrometer in Betrieb genommen, das in Abb. 5.3/1 schematisch dargestellt ist. Die vom Neutronenstrahl in der Probe bei einem Spaltprozeß erzeugten, im Gamma-Detektor nachgewiesenen Quanten werden anhand der vom Szintillator in Koinzidenz gemessenen prompten Spaltneutronen als Spaltungs-Gammastrahlung identifiziert; die Abwesenheit eines Neutronensignals zeigt einen Einfangprozeß an. Eine ausführliche Beschreibung der experimentellen Anordnung findet sich in Ref. (2). Zur Separation der verzögerten Komponente dient die in

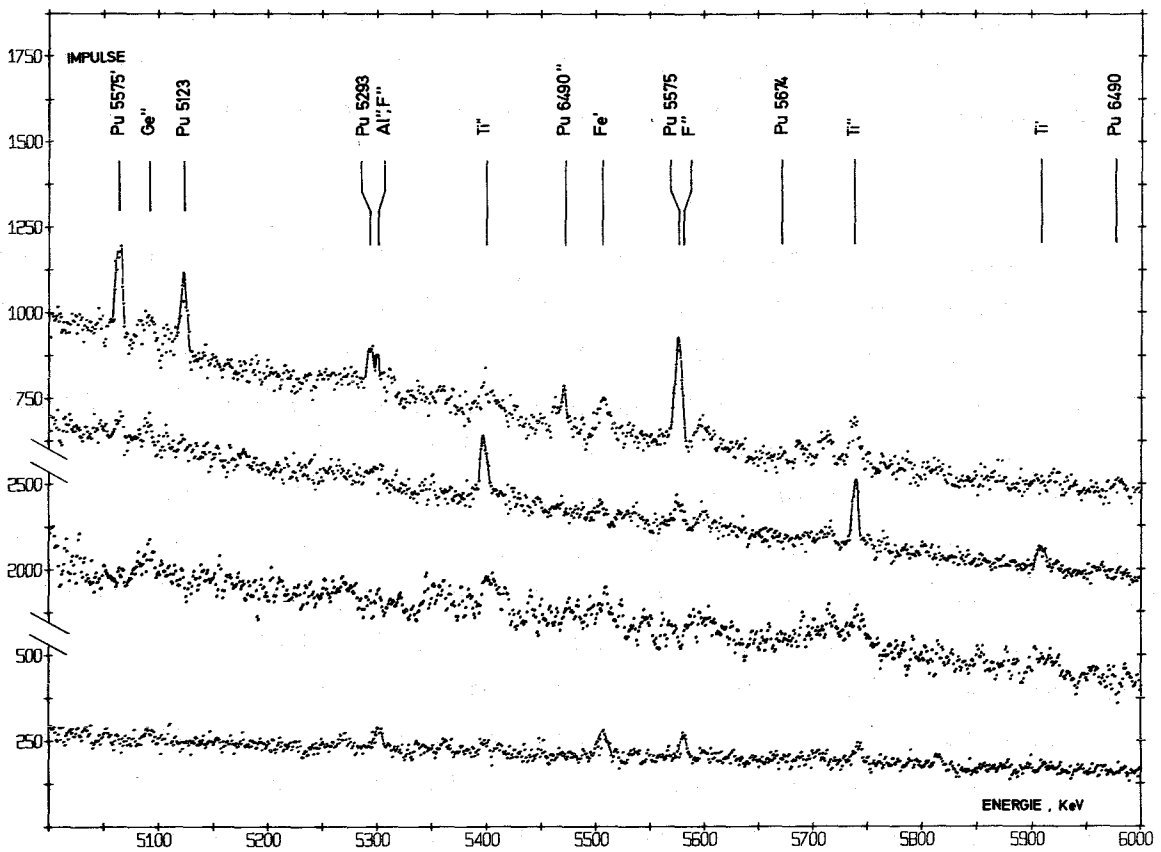
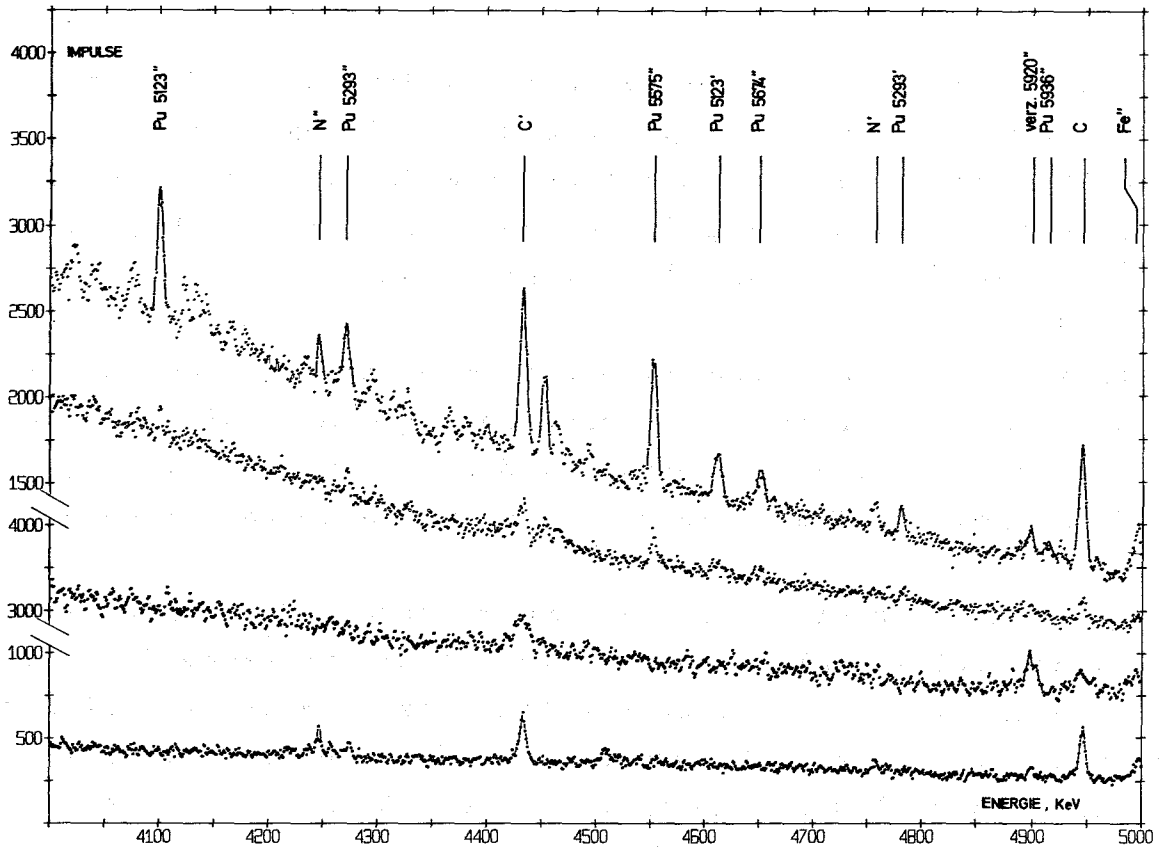


Abb. 5.3/2

Hochenergetische Gammastrahlung aus der Wechselwirkung thermischer Neutronen mit Pu 239. Rohspektren, und zwar (jeweils von oben nach unten) Antikoinzidenz-, Koinzidenz-, verzögertes und Untergrund-Spektrum. Einfach- und Doppelstriche kennzeichnen Einfach- und Doppel-Paarpeaks. Man beachte die verschieden große Nullpunktunterdrückung.

Abschnitt 5.1 beschriebene und für den vorliegenden Zweck geeignet modifizierte Chopperanlage.

Die bisher durchgeführten Messungen haben ergeben, daß sowohl  $^{235}\text{U}$  als auch  $^{239}\text{Pu}$  Einfang-Linien zeigen, die sich für eine quantitative Bestimmung dieser beiden wichtigsten Spaltstoffe eignen. Einen typischen Satz Rohspektren, wie sie unmittelbar am Experiment anfallen, zeigt Abb. 5.3/2 für den Fall des  $^{239}\text{Pu}$ . Die für Zwecke der Spaltstoffflußkontrolle am besten geeigneten Linien sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Gammaenergien und -intensitäten aus dem Einfang thermischer Neutronen in den wichtigsten Spaltstoffen

Nuklid	Energie/keV	Intensität/100 Einfänge
$^{235}\text{U}$	6396	$0.31 \pm 0.05$
$^{239}\text{Pu}$	6490	$0.11 \pm 0.03$
	5936	$0.08 \pm 0.07$
	5674	$0.21 \pm 0.06$
	5575	$0.74 \pm 0.16$
	5293	$0.39 \pm 0.14$
	5123	$0.77 \pm 0.15$

#### 5.4 Radioaktive Eigenstrahlung

Alle spaltbaren Nuklide sind instabil. Die beim Zerfall entstehenden Tochterkerne liegen zunächst in angeregtem Zustand vor, und die Anregungsenergie wird vielfach in Form von  $\gamma$ -Strahlung frei. Obgleich die niedrigen Energien der radioaktiven Eigenstrahlung (6) große Probleme aufwerfen, werden Möglichkeiten für ihre Ausnutzung zur quantitativen Spaltstoffbestimmung aufgrund der Einfachheit des Verfahrens von mehreren Laboratorien und Industriefirmen mit Interesse verfolgt (7).

Um die Möglichkeiten und Grenzen der Methode zu erkunden, wurden deshalb Versuchsmessungen an Stäben durchgeführt, die Plutonium, Uran verschiedener Anreicherung und Mischbrennstoff aus Uran und Plutonium enthielten. Die Messungen sind in Ref. (4) ausführlich dargestellt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Das Verfahren eignet sich am besten für die Bestimmung von  $^{239}\text{Pu}$ . Dieses Nuklid emittiert zwei sehr intensive  $\gamma$ -Gruppen mit Energien um 400 keV; bei geeigneter Kontrolle der Verteilung des Materials über dem Querschnitt ist eine ausreichend genaue quantitative Bestimmung des Spaltstoffs in Stäben und sog. kleinen Proben möglich.

$^{241}\text{Pu}$  emittiert intensive  $\gamma$ -Strahlung von 208 keV, die ihrer niedrigen Energie wegen nur schlecht für die direkte Bestimmung des Nuklids genutzt werden kann. Weil das Spektrum des  $^{239}\text{Pu}$  aber eine  $\gamma$ -Linie von 204 keV aufweist, lassen sich das Verhältnis der beiden Isotope in gewissen Grenzen, die von der Qualität des verwendeten Detektors abhängen, bestimmen und damit bei bekanntem Gehalt an  $^{239}\text{Pu}$  der  $^{241}\text{Pu}$ -Gehalt angeben.

Die einzige nutzbare  $\gamma$ -Linie des  $^{235}\text{U}$  ist mit 186 keV so niederenergetisch, daß selbst für Stäbe aus reinem Uran durch kleine Effekte wie ungenaue Positionierung, Hüllrohrinhomogenitäten usw. beträchtliche Meßfehler entstehen, zu denen im Falle von Misch-

brennstoff noch die mit dem gleichzeitigen Auftreten der höher-energetischen Plutoniumlinien verbundenen Effekte (Untergrund-erhöhung, Zählratenverluste, Linienverbreiterung durch aufgestockte Impulse usw.) hinzutreten, so daß die Bestimmung von  $^{235}\text{U}$  durch Messung der radioaktiven Eigenstrahlung ohne zusätzliche Information nicht aussichtsreich erscheint. Der Katalog möglicher Maßnahmen zur Lösung dieser Probleme ist in Ref. (4) ausführlich diskutiert worden.

$^{238}\text{U}$  kann durch die radioaktive Eigenstrahlung des Tochterkerns  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  nachgewiesen werden, weil  $^{234\text{m}}\text{Pa}$  eine Halbwertszeit von 6,75 h hat und daher für alle praktischen Anwendungen mit dem Mutternuklid im Gleichgewicht, die Intensität der den Zerfall begleitenden 1001 keV-Strahlung daher der Menge des Mutternuklids proportional ist. Die verhältnismäßig hohe Energie muß mit niedriger Intensität erkaufte werden, die mehr als tausendmal geringer ist als die der 400 keV-Gruppe des  $^{239}\text{Pu}$  und auch infolge der mit steigender Energie schnell abnehmenden Empfindlichkeit der  $\gamma$ -Detektoren selbst für die normalerweise großen Mengen an  $^{238}\text{U}$  lange Meßzeiten erfordert.

#### 5.5 Homogenitätsprüfung durch kombinierte Messung von charakteristischer $\gamma$ - und Röntgenstrahlung

Da passive Methoden, die auf der Zählung oder Spektroskopie der radioaktiven Eigen-Gammastrahlung beruhen, höchstens dann hinreichend genaue Ergebnisse zu liefern vermögen, wenn die Homogenität der Probe sichergestellt ist, wurden die verschiedenen sich für einen Homogenitätstest anbietenden Verfahren einander gegenübergestellt und in einer Studie miteinander verglichen (4). Dabei wurde ein neues Verfahren entdeckt, das auf der gleichzeitigen Messung der radioaktiven Eigen-Gammastrahlung und der durch Selbstabsorption eben dieser Strahlung induzierten charakteristischen Röntgenstrahlung beruht. Das Verfahren ist für

Materialdicken, wie sie Brennstäbe aufweisen, besonders gut geeignet und an Einfachheit und Aussagekraft den anderen bekannten Methoden überlegen.

### 5.6 Neutronen-Koinzidenzmessungen

Alle Plutoniumisotope sind  $\alpha$ -aktiv und erzeugen über die  $(\alpha, n)$ -Reaktion Neutronen. Die Erzeugungsrates hängt jedoch außer von der Zusammensetzung des Plutoniums von vielen meist schwer bestimm- baren Parametern ab (Art und Menge des Matrixmaterials, chemische Verbindung, Korngröße usw.) und ist deshalb keine geeignete Meß- gröÙe für die Mengenbestimmung. Ein kleiner Teil der Isotope  $^{240}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$  zerfällt durch spontane Spaltung. Dieser ProzeÙ ist ebenfalls von der Emission von Neutronen begleitet, die aber in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle paarweise entstehen. Die Zählung der Neutronenkoinzidenzrate läÙt daher Schlüsse auf die Mengen  $^{240}\text{Pu}$  und  $^{242}\text{Pu}$  und bei bekannter Plutoniumzusammensetzung auf die Menge jedes einzelnen Isotops zu.

Das Verfahren, obgleich auf Plutonium beschränkt, besticht durch die apparative Einfachheit und gute Transparenz. Um Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens, über das ausführliche theoretische Arbeiten vorliegen (8), auch in seiner praktischen Anwendung zu erproben, wurde eine Anordnung aufgebaut, in der plutoniumhaltige Stäbe gemessen werden konnten. Es ergab sich, daÙ für Stäbe mit einem Gehalt zwischen 3 und 40 g Plutonium mit rund 8 %  $^{240}\text{Pu}$ , in denen auch verschieden große Mengen Uran enthalten waren, in 20 Minuten MeÙzeit Koinzidenzraten erzielt werden konnten, die, bezogen auf die in den Stäben enthaltenen Plutoniummengen, in kei- nem Falle um mehr als 4 % vom Mittelwert abwichen. Einzelheiten der Anordnung und eine ausführliche Darstellung der Ergebnisse finden sich in Ref. (9).

Die gewonnenen Erfahrungen haben auch bei der Kalorimeterentwick- lung (s. Abschnitt 5.11) ihren Niederschlag gefunden.



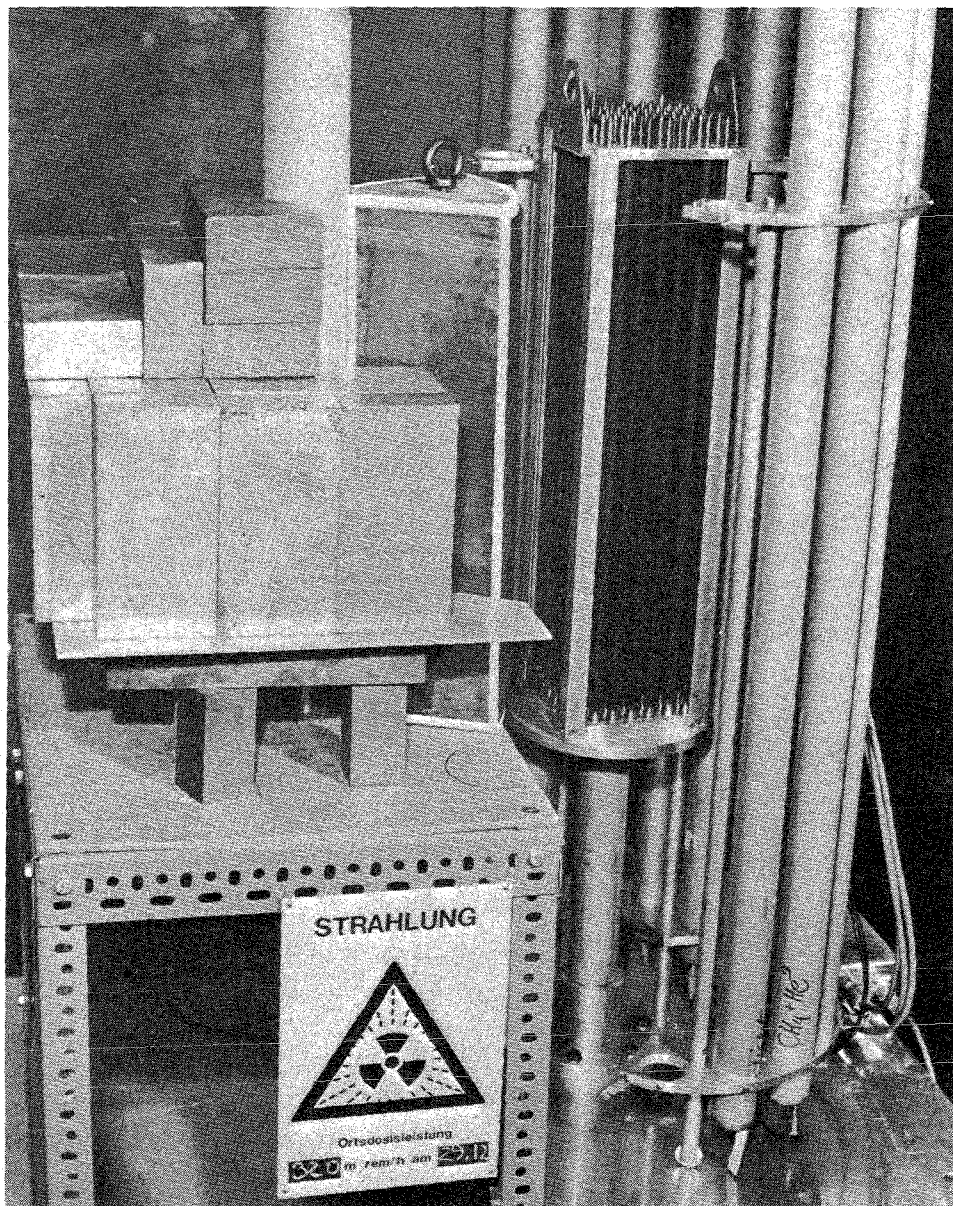


Abb. 5.7/1

Anordnung zur Spaltstoffbestimmung in Brennelementen mit Hilfe einer Antimon-Beryllium-Quelle

### 5.7 Messungen mit Antimon-Beryllium-Neutronen

Spaltbares Material sind definitionsgemäß Stoffe, in denen durch niederenergetische Neutronen Kernspaltungen ausgelöst und damit schnelle sog. Spaltneutronen freigesetzt werden können. Deshalb liegt die Ausnutzung dieses Phänomens für die Bestimmung von Spaltstoff besonders nahe. Die dabei auftretenden Schwierigkeiten bestehen vor allem in

- der Erzeugung hinreichend intensiver Strahlen oder Felder von Neutronen mit Energien, die hoch genug sind, gute Transparenz der Proben zu gewährleisten, aber niedrig genug, nicht auch Brutstoffe (wie  $^{238}\text{U}$ ) zu spalten,
- der Unterscheidung zwischen primären (induzierenden) und sekundären (Spalt-) Neutronen, und
- der Unterscheidung zwischen Spaltungen in  $^{235}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$ .

Eine Methode, die die beiden ersten Probleme löst und auch die Unterscheidung zwischen verschiedenen Spaltstoffen zu ermöglichen verspricht, wird in Karlsruhe entwickelt. Als Quelle dient  $^{124}\text{Sb}$  in Kontakt mit Beryllium, das je Sekunde und Curie  $^{124}\text{Sb}$ -Aktivität  $4 \cdot 10^6$  Neutronen mit nahezu idealem Spektrum emittiert. Die Quelle zerfällt mit einer Halbwertszeit von 60 Tagen und kann mit geringen Kosten im Reaktor wieder aktiviert werden.

Die Messungen erfolgten an einem 50 cm langen Stück eines Originalbrennelements für einen Siedewasserreaktor, das aus 49 Stäben von 14,5 mm Außendurchmesser bestand und 650 g auf 2 %  $^{235}\text{U}$  angereichertes  $\text{UO}_2$  enthielt. Die Stäbe konnten einzeln herausgenommen und durch solche höherer Anreicherung (2,5 %  $^{235}\text{U}$ ) oder durch Bleiatrappen ersetzt werden.

Die Meßanordnung ist in Abb.5.7/1 wiedergegeben. 26 keV-Neutronen aus der Quelle (im Rohr hinter den Bleiziegeln, links im Bild)

lösen nach Durchdringen einer konischen Bleiabschirmung im Brennelement Spaltungen aus; die prompten Spaltneutronen werden durch Protonenrückstoß-Zählrohre (im Bild rechts) nachgewiesen. Zur Verbesserung der Geometriebedingungen ist das Brennelement um seine Achse drehbar gelagert.

Die Messungen erfordern eine Reihe experimenteller Maßnahmen, deren Bedeutung bisher unterschätzt worden war und deren wichtigste die Unterdrückung von Impulsen ist, die durch Primärneutronen höherer Energie (360 keV und 550 keV) hervorgerufen werden (11). Einzelheiten der Messungen sind in Ref. (10) genauer beschrieben.

Tabelle V

Bestimmung von Spaltmaterial in einem 50 cm langen Teilstück eines Siedewasserreaktor-Brennelements mit Hilfe einer Sb-Be-Neutronenquelle.

Anzahl Stäbe mit 2% $^{235}\text{U}$	2.5% $^{235}\text{U}$	Geometrie	normierte Zählrate	$^{235}\text{U}$ -Menge in Gramm		
				tatsächlich	gemessen	
5	23	21	2.5%-Stäbe innen	1204 $\pm$ 4	565.3	566.6 $\pm$ 4.0
5	23	21	2.5%-Stäbe außen	1201 $\pm$ 5	565.3	565.4 $\pm$ 4.0
5	23	21	gleichmäßig	1204 $\pm$ 5	565.3	566.6 $\pm$ 4.0
0	49	0	verteilt	1200 $\pm$ 5	564.85	Bezugswert
6	23	20		1167 $\pm$ 5	551.0	549.3 $\pm$ 4.0

Tabelle V gibt einen Überblick über die erzielten Ergebnisse. Man ersieht aus den ersten drei Zeilen der Tabelle, daß die gemessene Gesamtmenge an  $^{235}\text{U}$  von der Verteilung der höher und der niedriger angereicherten Stäbe im Brennelement unabhängig ist. Die Zeilen drei und vier lassen erkennen, daß 5 Bleiatrapen keinen Einfluß auf das Meßergebnis haben, wenn die Gesamt-

spaltstoffmenge dieselbe ist. Der Vergleich der Zeilen drei und fünf schließlich zeigt, daß das Fehlen eines einzigen (von insgesamt 49) Stabes am Meßergebnis klar zu erkennen ist.

Damit ist die Anwendbarkeit des Verfahrens auf die Bestimmung von  $^{235}\text{U}$  in Brennelement gezeigt. Für die Bestimmung von Plutonium wäre eine Quelle von 230 Curie erforderlich, wenn bei Material mit 25 %  $^{240}\text{Pu}$ -Gehalt die induzierte Spaltrate gleich der Spontanspaltrate sein soll. Mischbrennstoff aus Uran und Plutonium erfordert eine zusätzliche Messung nach einer geeigneten anderen Methode.

### 5.8 Reaktivitätsmessungen

Eine Möglichkeit zur quantitativen Bestimmung von Spaltstoff ist auch die Änderung der Reaktivität einer kritischen Anordnung beim Einbringen von Brennstäben in bestimmte Positionen. Das Verfahren bietet die Möglichkeit, schnell, zuverlässig und genau zu messen, erfordert aber einen relativ großen apparativen Aufwand, besonders wenn auf Betrugssicherheit und Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Uran und Plutonium Wert gelegt wird.

Um quantitative Aussagen über Möglichkeiten und Grenzen des Verfahrens zu gewinnen, wurden in Zusammenarbeit mit der GKSS Hamburg an der Leichtwasseranordnung FRG-0 in Geesthacht Messungen mit Uran-, Plutonium- und Mischbrennstoffstäben von 1 m Länge und verschiedenen Anreicherungen und Pu-Gehalten durchgeführt (12). Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) Für Brennstäbe thermischer Reaktoren ändert sich die Reaktivität linear mit dem Spaltstoffgehalt, Messungen der Spaltstoffmengen sind mit guter Genauigkeit möglich.

- b) Für Brennstäbe schneller Reaktoren mit ihren hohen Uran-Anreicherungen und großen Plutonium-Gehalten verhindert die Selbstabschirmung ausreichend genaue Spaltstoffgehaltsmessungen.
- c) Zur Unterscheidung von  $^{235}\text{U}$  und  $^{239}\text{Pu}$  kann eine zusätzliche Messung mit einem Gadolinium-Hüllrohr herangezogen werden, das thermische Neutronen abschirmt, aber 0,3 eV-Neutronen, die einen hohen Anteil der Spaltungen im Plutonium induzieren, nicht beeinträchtigt. Die Reaktivitätsänderung je Gramm  $^{239}\text{Pu}$  wird so 3,41 mal so hoch wie die je Gramm  $^{235}\text{U}$ , verglichen mit einem Faktor 1,32 für den Fall ohne Gd-Rohr. Damit ergibt sich ein Diskriminierungsverhältnis  $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$  von 2,6 .

Für Plutoniumkonzentrationen über 1 % ist die 0,3 eV-Resonanz jedoch zu stark selbstabgeschirmt, um ein zuverlässiges Ergebnis für das Pu/U-Verhältnis zu liefern. Hier kann das Verfahren mit einer Messung der Rate verzögerter Neutronen kombiniert werden. Das Verhältnis der Reaktivitätsänderung zur Neutronenzählrate hängt nicht von der Selbstabschirmung, nur vom  $^{239}\text{Pu}/^{235}\text{U}$ -Verhältnis im Spaltstoff ab. Das so erreichte Diskriminierungsverhältnis betrug 1,8. Der schwierigen Frage der Flußnormierung wegen ist jedoch die Messung mit dem Gd-Rohr vorzuziehen, solange sie sich anwenden läßt.

- d) Um das Meßergebnis unabhängig zu machen von Absorberbeimischungen zum Brennstoff, die einen negativen Reaktivitätseffekt haben und damit einen niedrigeren als den tatsächlichen Brennstoffgehalt vortäuschen, läßt sich die Tatsache ausnützen, daß das Verhältnis der Reaktivitätsänderung durch Absorber und durch Brennstoff mit wachsendem Durchmesser der die Probe umgebenden Wasserzone in der kritischen Anordnung schnell abnimmt und für 20 cm schon nahezu null ist. Umhüllt der Absorber den Brennstoff vollständig, so bleibt zwar ein endlicher Wert, aber noch immer ist ein Diskriminierungsverhältnis von etwa 4 erreichbar.

- e) Auch bei Stäben thermischer Reaktoren spielt die Flußdepression im Stab eine Rolle insofern, als radial inhomogene Verteilung des Spaltstoffs im Stab falsche Spaltstoffmengen vortäuschen kann. Konzentriert man z.B. den gesamten Spaltstoff eines 0,5 % Plutonium und auf 2 % angereichertes Uran enthaltenden Stabes von 11,5 mm Pelletdurchmesser in einer zentralen Zylinderzone mit halb so großem Durchmesser, so wird ein gegenüber der homogenen Verteilung um 8 % niedrigerer Spaltstoffgehalt gemessen.

### 5.9 Abfallmessungen mit verzögerten Neutronen

Die Messung von  $^{235}\text{U}$  und Plutonium in Abfall stellt ein besonders schwieriges Problem dar, weil sich Art, Zusammensetzung, Menge, Dichte, äußere Abmessungen usw. sowohl für das umgebende Material als auch für den Spaltstoff selbst in weiten Grenzen ändern können und Eichmessungen im konventionellen Sinne deshalb schwer durchzuführen sind. Andererseits sind die Absolutmengen Spaltstoff, die den Brennstoffzyklus als Abfall verlassen, so klein, daß Meßfehler toleriert werden können, die die Fehler für die Bestimmung von Spaltstoff im Hauptstrom um mehr als eine Größenordnung übersteigen.

Die Anwendung der Methode der verzögerten Neutronen auf die Abfallbestimmung wurde zuerst von Keepin in Los Alamos entwickelt (13). Die Untersuchungen in Karlsruhe bauen auf diesen Entwicklungen auf und ergänzen sie. Ein Abfallfaß von 90 cm Höhe und 60 cm Durchmesser wurde durch verschiedene Anordnungen Paraffin, Eisen und Spaltstoff ( $^{235}\text{U}$  und Natururan) simuliert; als induzierende Strahlung dienten 14 MeV-Neutronen mit einer mittleren Quellstärke von etwa  $10^9$  je Sekunde aus einem Beschleuniger, der an der einen Seite des Fasses, als Detektoren 16 Bortrifluorid-Zähler, die halbkreisförmig an der gegenüberliegenden Seite des Fasses angeordnet waren.

Untersucht wurden u.a. die Abhängigkeit des Meßsignals von der Anordnung des Spaltstoffs im Faß und von der Dichte des Matrixmaterials sowie die Diskriminierung zwischen Spalt- und Brutstoff. Eine genaue Beschreibung der Messungen findet sich in Ref. (14); die wichtigsten Ergebnisse sind im folgenden zusammengestellt:

- a) Die erzielbare Nachweisempfindlichkeit liegt für die verwendete Anordnung bei etwa 1 g <sup>235</sup>U.
- b) Die axiale Abhängigkeit des Meßsignals ist stark, wird aber von der Füllhöhe nur wenig beeinflusst.
- c) Die radiale Abhängigkeit des Meßsignals ist ebenfalls stark. Eine Probe erzeugt direkt vor der Neutronenquelle nur 17 % des Signals, das man für dieselbe Probe an der gegenüberliegenden Stelle des Fasses erhält. Diese starke Abhängigkeit läßt sich auf Werte zwischen 100 % und 80 % abflachen, wenn man über zwei Messungen mittelt, zwischen denen das Faß um 180° gedreht wurde. Durch kontinuierliches Rotieren kann man diese Abhängigkeit nur geringfügig verbessern, schafft aber zusätzliche Probleme, wenn die Zeit für eine Umdrehung in dieselbe Größenordnung wie die Halbwertszeit der Neutronenemitter fällt.
- d) Die Abhängigkeit des Meßsignals von der Dichte des wasserstoffhaltigen Matrixmaterials ist ebenfalls sehr ausgeprägt; maximale Empfindlichkeit ergab eine Paraffindichte von etwa 25 %. Die Anwendung von Filtern verschiebt dieses Maximum zu niedrigeren Dichten. Eine in Los Alamos entwickelte Methode, die auf einer zusätzlichen Messung mit einer angehefteten, genau bekannten Menge Spaltstoffs beruht ("add-a-gram technique"), hat sich als sehr nützlich erwiesen, und als optimaler Ort wurde die Stelle unmittelbar vor dem Detektor ermittelt. Damit konnte die Dichteabhängigkeit von 700 % auf 10 % reduziert werden.

- e) Die Diskriminierung zwischen  $^{235}\text{U}$  und  $^{238}\text{U}$  gelingt, wenn zwischen Quelle und Faß ein Bleifilter von 20 cm Dicke gesetzt wird; hiermit kann für eine Natururanprobe die Spalt-rate in  $^{238}\text{U}$  unter die Spaltrate in  $^{235}\text{U}$  gesenkt werden. Damit läßt sich bei angenähert bekannter Anreicherung eine Korrektur für den Einfluß des  $^{238}\text{U}$  anbringen.
- f) Bei leerem oder nahezu leerem Faß lassen sich die Probleme der Dichte- und der Ortsabhängigkeit nicht auf dem vorgeschlagenen Wege lösen. Vielmehr sind hierfür besondere Maßnahmen zu treffen.
- g) Schwierigkeiten bereitet auch Abfall, bei dem der Spaltstoff in massiven Stücken vorliegt und durch Selbstabschirmung beträchtliche Meßfehler entstehen.
- h) Für die Messung plutoniumhaltigen Abfalls spielt der Untergrund aus der Spontanspaltung des  $^{240}\text{Pu}$  eine erhebliche Rolle und erfordert eine mittlere Quellstärke von mindestens  $10^{10}$  Neutronen/Sek.

#### 5.10 Abfallmessungen mit passiven Verfahren

Die Anwendung passiver Verfahren ist, wie schon in den Abschnitten 5.4 und 5.6 näher erläutert, praktisch auf die Bestimmung von Plutonium beschränkt. Es erschien daher sinnvoll, für Einrichtungen des Brennstoffkreislaufs, in denen entweder nur Plutonium verarbeitet wird oder Mischungen aus Uran und Plutonium mit gleichbleibendem oder genau bekanntem Verhältnis der beiden Elemente, die Anwendung passiver Methoden auf Abfallmessungen näher zu untersuchen.

Plutoniumhaltiger Schrott und Abfall fällt in der Brennelement-fabrikationsanlage der ALKEM an. Als Schrott wird hier Material



bezeichnet, das noch so viel Kernbrennstoff enthält, daß eine Aufarbeitung und Wiedergewinnung wirtschaftlich, als Abfall solches, bei dem das nicht der Fall ist. Eine Unterscheidung zwischen Schrott und Abfall bei der Messung ist daher erst a posteriori möglich.

Weil die Handhabung plutoniumhaltiger Fabrikationsrückstände umständlich und teuer ist, empfahl sich, die Untersuchungen dort durchzuführen, wo die zu messenden Proben anfallen. Deshalb wurde mit der Firma ALKEM ein Vertrag geschlossen, der die Entwicklung und den Bau einer abfallspezifischen Meßanordnung zum Gegenstand hat.

Die bisherigen Messungen beruhten auf der Ausnutzung der Neutronen- und der Gamma-Emission der verschiedenen Plutoniumisotope. In zahlreichen Meßserien wurden für Abfallpakete mit Abmessungen von 25 cm x 25 cm x 12 cm die Abhängigkeit des Meßsignals vom Ort der Probe innerhalb des Pakets, die Reproduzierbarkeit und die Genauigkeit von Plutonium-Absolutbestimmungen untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- a) Die Ortsabhängigkeit des Meßsignals ist bei der Verwendung der  $\gamma$ -Strahlung stark von Art und Menge des (nicht aktiven) Matrixmaterials abhängig und kann beträchtlich sein.
- b) Bei Verwendung der Neutronen hängt das Meßsignal weit weniger vom Ort der Probe im Abfallpaket ab. Von innerhalb eines Würfels von 20 cm x 20 cm x 10 cm an 27 verschiedenen Stellen gemessenen Werten wichen keine um mehr als 15 % voneinander ab. Dieser Wert ist für Abfallmessungen ausreichend.
- c) Bei Verwendung der Neutronen hängt die Größe des Meßsignals zu stark vom Matrixmaterial und von anderen unkontrollierbaren Parametern ab, als daß die Messung der Plutoniummenge über die Zählung von Neutronen ausreichend genau wäre.

- d) Der Versuch einer Mengenbestimmung nach der Neutronen- und nach der  $\gamma$ -Methode ergab Werte, die um den Faktor 10 unterschiedlich waren.

Über diese Messungen ist in mehreren Arbeiten der Firma ALKEM, zuletzt in Ref. (15), die auch eine Liste der älteren Literaturstellen enthält, berichtet worden.

Trotz der bisherigen Schwierigkeiten scheint es aussichtsreich, die Methode weiterzuentwickeln. Dafür bieten sich zunächst drei Wege, nämlich

- a) die Ergänzung der Neutronenmessung zur Neutronen-Koinzidenz-messung,
- b) die Ergänzung der Gammamessung durch  $\gamma$ -Absorptiometrie und oder  $\gamma$ -Spektroskopie, und
- c) weitergehende Standardisierung der Proben.

Welche dieser Ergänzungen notwendig sind, muß in weiteren Testmessungen, die auch Untersuchungen zur Praktikabilität der Lösung c) aus betrieblicher Sicht einschließen, untersucht werden.

#### 5.11 Kalorimeter

Eine Methode, den Gehalt eines Behälters mit radioaktivem Inhalt zu bestimmen, ist die Messung der Wärmeleistung. Diese Methode setzt voraus, daß die gesamte emittierte Strahlung oder jedenfalls ein genau bekannter, möglichst hoher Prozentsatz noch innerhalb des Behälters absorbiert wird, und läßt sich desto besser anwenden, je höher die Zerfallsenergien und Aktivitäten der Proben sind. Die erste Bedingung beschränkt den Anwendungsbereich auf  $\alpha$ -Strahler und wenige  $\beta$ -Emitter mit besonders niedriger

Grenzenergie. Die Forderung kurzer Halbwertszeiten wird unter den Kernbrennstoffen nur von Plutonium erfüllt.

Für die Anwendung der Methode auf Plutonium, das ja in wechselnder Isotopenzusammensetzung anfällt, ist die genaue Kenntnis der spezifischen Wärmeleistung der einzelnen Isotope und der genauen Zusammensetzung erforderlich. Da die Zusammensetzung gegenwärtig nur mit zerstörenden Verfahren (vergl. Abschnitt 6) bestimmt werden kann, die Messung selbst die Proben (Dosen, Plättchen, Stäbe, Brennelemente) aber nicht verändert, steht die Methode in gewisser Weise auf der Grenze zwischen den zerstörungsfreien und den zerstörenden Verfahren. An dieser Stelle wird nur über die Entwicklung der Kalorimeter selbst berichtet; die Bestimmung der Zusammensetzung ist Gegenstand eines eigenen Vorhabens und wird ausführlich im 6. Abschnitt dieses Berichts beschrieben.

Weil Kalorimetrie i.e.S. ein seit langem bekanntes und technisch erprobtes Meßverfahren darstellt, war die Anwendung der Methode auf die Plutoniumbestimmung weniger Forschungs- als Entwicklungsobjekt, und die Übertragung dieser Arbeiten an eine Industriefirma schien angezeigt. Daher wurde die Firma ALKEM mit Planung, Konstruktion, Fertigung und Erprobung einiger Prototyp-Kalorimeter beauftragt. Die meisten dieser Kalorimeter sind inzwischen fertiggestellt; eine Übersicht über die einzelnen Ausführungen gibt die Tabelle VI. Typische Werte für die bei einigen Proben erzielten Genauigkeiten sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Die Abhängigkeit der Plutonium-Mengenbestimmung nach der kalorimetrischen Methode von der Kenntnis der Isotopenzusammensetzung, die zu einem anderen Zeitpunkt in einem anderen Laboratorium durchgeführt wird, ist vom systemanalytischen Standpunkt ein unbefriedigender Zustand. Deshalb ist es wünschenswert, die kalorimetrische Messung durch ein Verfahren zu ergänzen, das gleichzeitig oder unmittelbar anschließend die Isotopenzusammensetzung wenn schon nicht zu messen, so doch mit einiger Sicherheit zu kontrollieren gestattet. Dazu bietet sich die Messung der Spontan-

Tabelle VI

Zusammenstellung der bei der Firma ALKEM entwickelten Kalorimeter-Prototypen

Bezeichnung	nutzbares Kammervolumen Maße in mm	Vorgesehene Proben	mit Neutronen- koinzidenz- Meßeinrichtung ausgerüstet	Anschluß an Daten- verarbeitungs- anlage möglich	Meßzeit Stunden	Fertig- stellung
Plättchen- kalorimeter	5 Quader je 51x51x6,5	Plättchen Pellets sog.kleine Proben	nein	ja	12	1969
Kilo- kalorimeter	Zylinder 140 $\phi$ x350	Dosen	ja	ja	6	1970
Stab- kalorimeter	Zylinder 80 $\phi$ x1400	einzelne Stäbe	nein	ja	6	1970
Groß- kalorimeter	Quader 215x215x4500	Stabserien Brennelemente	ja	ja	30 <sup>+</sup>	1972 <sup>++</sup>

+ berechnet

++ geplant

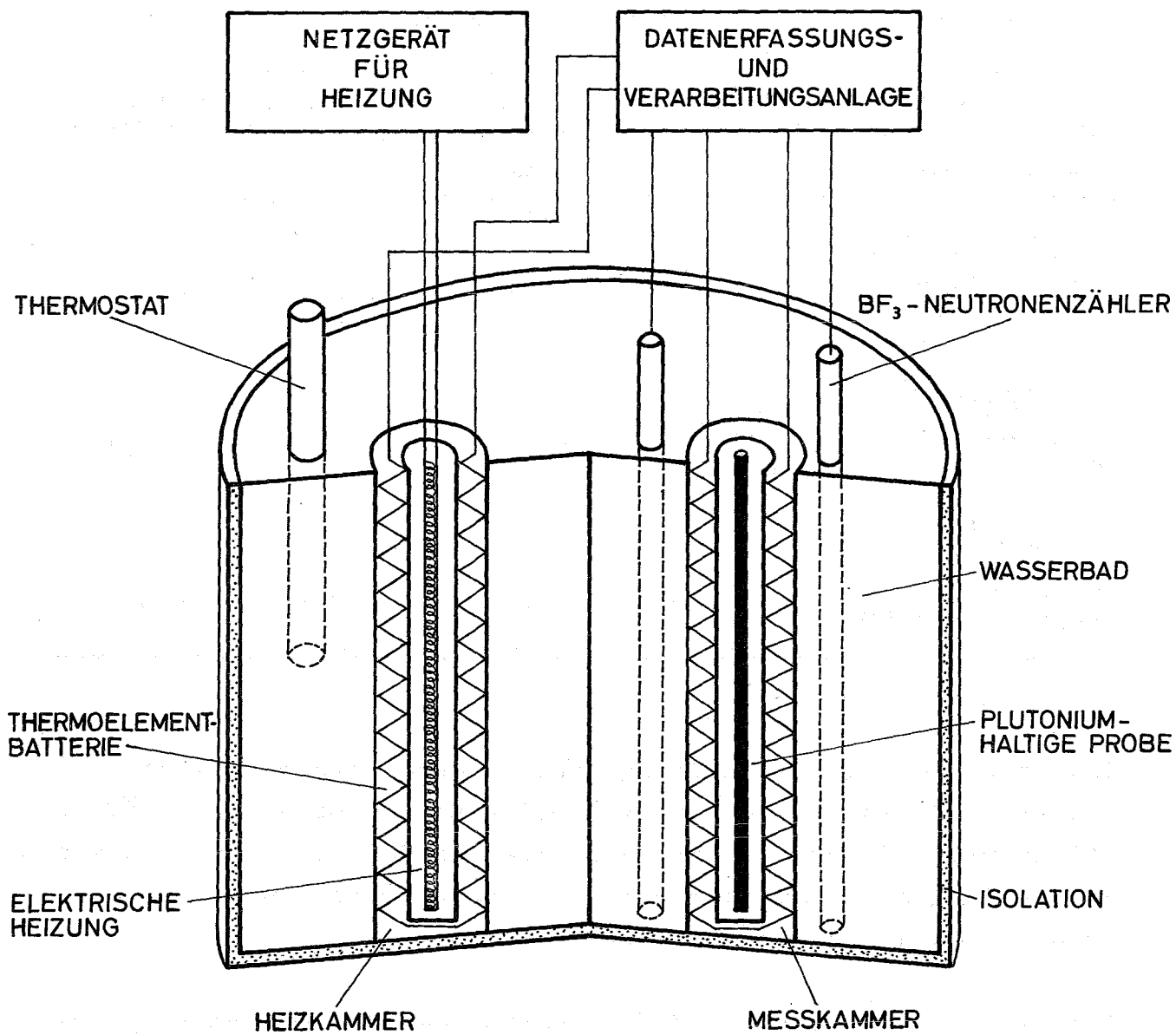


Abb 5.11/1

## AUFBAU DER KALORIMETER - PROTOTYPEN

Tabelle VII

Beispiele für kalorimetrische Plutonium-Bestimmungen

Brennstoff Form und Größe Maße in mm	Plutonium je Einheit g	Wärme- leistung mW	Erreichte Wärmestrom %	Genauigkeit Pu-Menge %
<u>UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub>-Plättchen</u>				
Fläche 50.68 <sup>2</sup>	32	80	± 0.5	± 0.7
Dicke 6.25				
<u>PuO<sub>2</sub>-Dosen</u>				
Durchmesser	1000	2500	± 0.5	± 0.7
Höhe				
<u>UO<sub>2</sub>/PuO<sub>2</sub>-Stäbe</u>				
Durchmesser 15	300	1500	± 0.5	± 0.7
Länge 1200				

Spaltrate nach der Methode der Neutronenkoinzidenzen (vgl. Abschnitt 5.6) an, mit der im wesentlichen der Gehalt an <sup>240</sup>Pu bestimmt wird. In zwei Kalorimetertypen wurden bzw. werden deshalb Einrichtungen zur Messung der Spontanspaltrate eingebaut, wie ebenfalls aus Tabelle VI zu erkennen ist.

Alle Kalorimeter für die Plutoniumbestimmung arbeiten nach dem Prinzip des Zweifachdifferenzkalorimeters (Abb. 5.11/1), bei dem zwei identische Kammern über Thermoelementbatterien ihre Wärme an ein thermostatisch temperiertes Wasserbad abgeben. Dieses Prinzip hat sich in umfangreichen Versuchen als für den vorliegenden Zweck am geeignetsten erwiesen. Die eine Kammer enthält eine elektrische Heizung, mit deren Hilfe die Eichung erfolgt, die andere das Meßgut. Die Einstellung der Temperaturdifferenz zwischen Kammerwand und Wasserbad erfolgt experimentell mit Zeitkonstanten, die nicht nur durch die Kalorimeterkonstruktion,

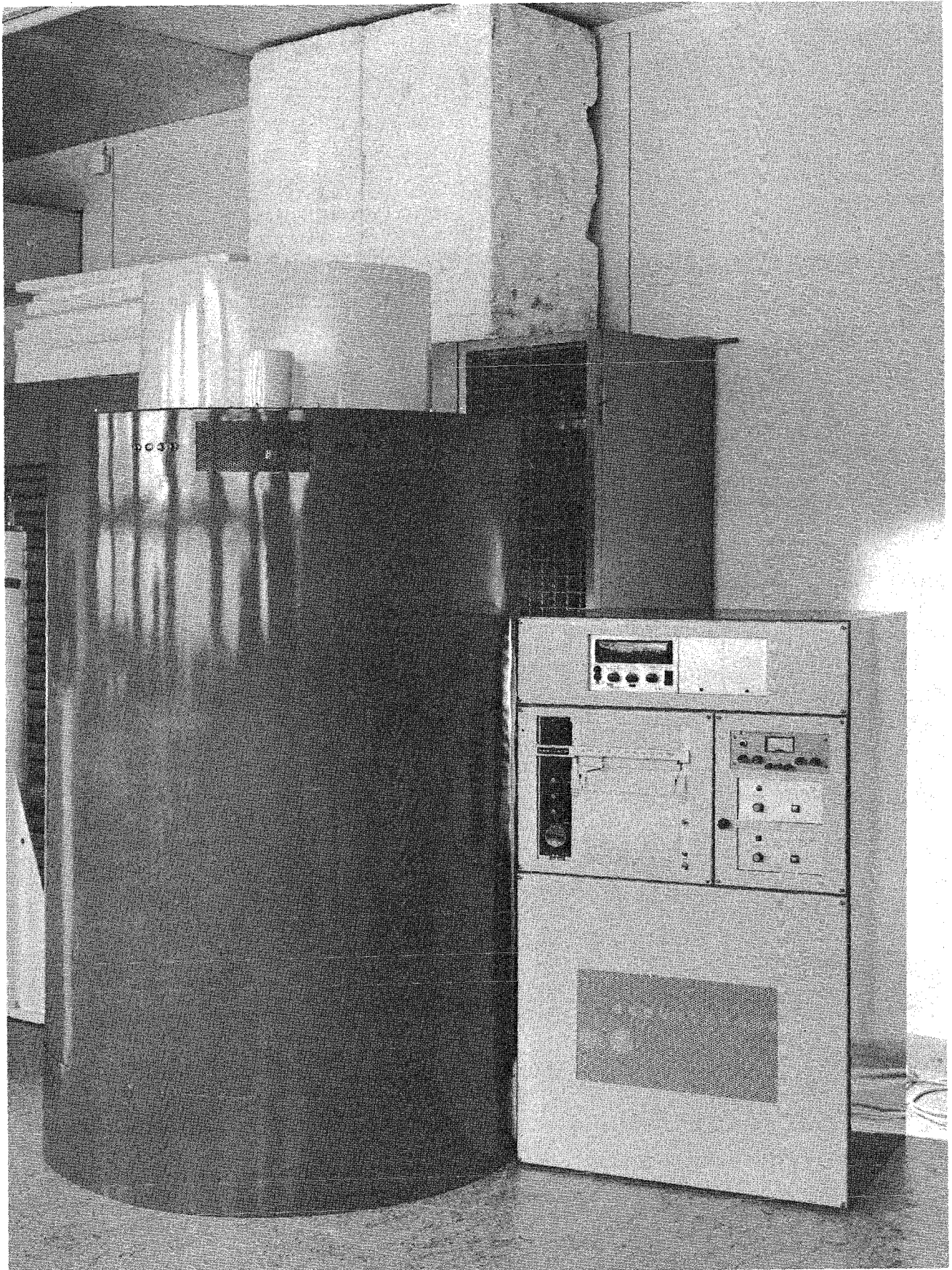


Abb. 5.11/2 Stabkalorimeter



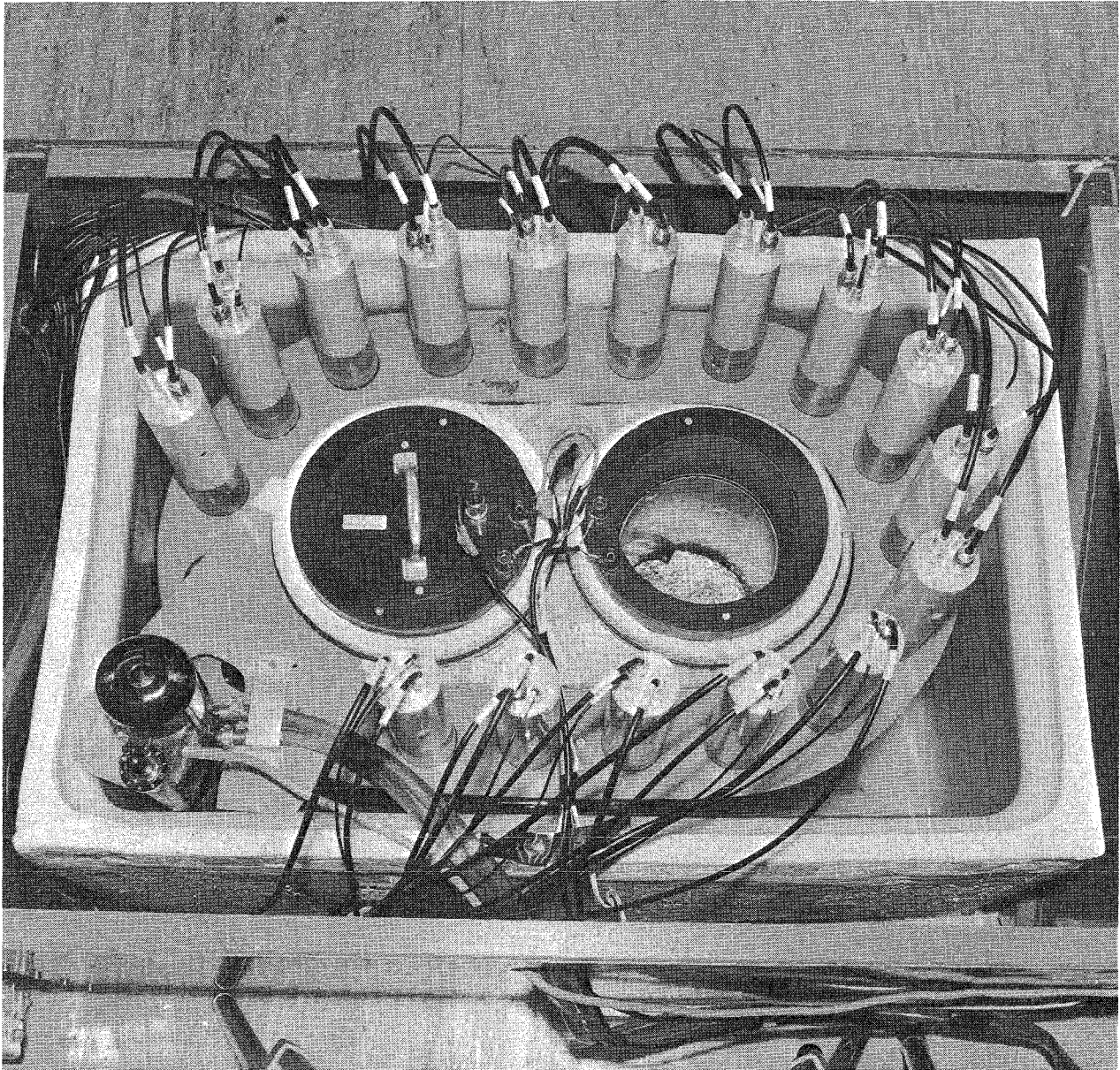


Abb. 5.11/3

Kilokalorimeter mit Neutronenkoinzidenzmeßeinrichtung



sondern auch durch die Beschaffenheit des Meßguts bestimmt werden. Deshalb erfordert die Extrapolation der Meßwerte auf die vollkommene Einstellung des thermischen Gleichgewichts, die abzuwarten aus Gründen des Durchsatzes unwirtschaftlich wäre, eine komplizierte Rechnung, deren Durchführung zweckmäßig einem Computer übertragen wird (16).

Dieser Computer kann an alle Kalorimeter, die bisher fertiggestellt wurden, angeschlossen werden und übernimmt auch die Datenaufnahme der Neutronenkoinzidenz-Meßanordnungen. Es wird erwogen, auch (beim Großkalorimeter) die Steuerung über den Rechner durchzuführen. Die vollständige Auswertung der Messung (Anpassung des zeitlichen Verlaufs der Thermospannungen an die theoretische Kurve, Ermittlung der Isotopenzusammensetzung einschließlich des Gehalts an Americium zur Zeit der Messung aus den angegebenen Analysedaten, Berechnung der Plutoniummenge, Konsistenz-Kontrolle der Eingabewerte und Ausgabe aller Ergebnisgrößen) über den Rechner war ursprünglich nicht vorgesehen, hat sich aber im Betrieb als notwendig erwiesen und macht die Kalorimeter zu praktischen Meßgeräten, wie sie den Erfordernissen eines modernen nuklearen Betriebes entsprechen. Zwei Ausführungsformen des Geräts (vgl. Tab. VI) zeigen die Abb. 5.11/2 und 5.11/3.

### 5.12 Bremszeitspektrometer

Nutzt man zum Nachweis von Kernbrennstoff die neutroneninduzierte Kernspaltung aus und benutzt man als Maß für die Menge spaltbaren Materials die Zahl der emittierten schnellen Spaltneutronen, so muß man, wie schon in Abschnitt 5.7 näher erläutert, zwischen induzierenden und induzierten Neutronen unterscheiden. Als induzierende Strahlung eignen sich außerdem nur Neutronen bestimmter Energie.

Eine Quelle von Neutronen geeigneter Energie ist das sog. Bremszeitspektrometer. Injiziert man einen kurzen Impuls schneller

Neutronen in einen Block schweren Materials (z.B. Bleis), so verlieren die Neutronen durch Stöße allmählich an Energie, und die Zeit nach Injektion des Pulses ist ein Maß für die augenblickliche mittlere Energie der Neutronen. Mißt man die Rate schneller Spaltneutronen nur während einer kurzen, genau festgelegten Zeit nach dem Impuls, so wählt man dadurch nur die Spaltungen aus, die durch Neutronen der gewünschten Energie ausgelöst worden sind. Weil sich die Wirkungsquerschnitte der verschiedenen spaltbaren Nuklide und damit ihre Spaltraten in verschiedener Weise mit der Energie der Primärneutronen ändern, hat man auch die Möglichkeit, durch Verwendung mehrerer Zeitfenster zwischen den einzelnen Spaltstoffen zu unterscheiden. Über das Prinzip der Anwendung des Verfahrens auf die quantitative Spaltstoffbestimmung sind mehrere ausführliche Arbeiten erschienen (17, 18, 19).

Obgleich das Verfahren zu den aktiven Methoden zählt und apparativ einen beträchtlichen Aufwand erfordert, erschien es aufgrund der zahlreichen Forderungen an die Brennstoffbestimmung, die ein auf ihm aufbauendes Instrument zu erfüllen versprach, angezeigt, die Entwicklung eines solchen Geräts in Angriff zu nehmen. Hierzu gehören insbesondere die Forderungen nach

- genauer Bestimmung des Spaltstoffs in Brennstäben für Leichtwasserreaktoren,
- Unterscheidung zwischen Uran und Plutonium,
- weitgehender Betrugssicherheit,
- Automatisierbarkeit und
- Meßgeschwindigkeit.

Überdies besitzt das Verfahren ein erhebliches Entwicklungspotential. Hier sind die Erweiterung auf die Messung hochangereicherter Brennstoffs für Brutreaktoren, den Nachweis von  $^{238}\text{U}$  mittels Neutroneneinfang-Gammastrahlung und die Messung ganzer Brennelemente für Leichtwasserreaktoren zu nennen. Deshalb wurde im Jahre 1969 ein Entwicklungsauftrag an die Firma INTERATOM

vergeben, der die Erstellung eines Geräts zum Ziele hat, das am Produktende einer Brennstabfabrikationsanlage verwendet werden kann. Der Spezifikation der Meßleistung wurden Spaltstoffdurchsätze zugrunde gelegt, wie sie durch solche Fabrikationsanlagen in der zweiten Hälfte der 70er Jahre erwartet werden. Die Situation auf dem internationalen Brennstoffmarkt läßt für diesen Zeitraum wegen der Rezyklierung des Plutoniums die Verwendung von Mischoxyd-Brennstoffstäben für Leichtwasserreaktoren erwarten, so daß die spaltbaren Uran- und Plutoniumisotope nebeneinander nachzuweisen sein werden. Eingeordnet in diesen Planungsrahmen wurden beim Anlagenentwurf folgende Leitlinien zugrunde gelegt:

- Entkopplung des Meßvorgangs vom Fertigungsprozeß,
- Auswahl des Brennstabfördermittels mit minimalem Platzbedarf,
- Montage und Demontage der Anlagenkomponenten ohne Hubwerkzeuge,
- Begehbarkeit des Meßraumes während der Messungen,
- Installation einer Rückfördervorrichtung zur automatischen Wiederholung der Messung verdächtiger Brennstoffstäbe,
- automatische Datenerfassung, Auswertung und Protokollierung,
- rechnergesteuerte Führung des Meßvorgangs,
- automatische zyklische Überwachung von Meßsystem, Monitor-system und Neutronengenerator, und
- automatische Etikettierung kontrollierter Brennstoffstäbe.

Mit diesen Bedingungen ergaben sich für die Auslegung der Anlage die in Tabelle VIII aufgeführten Spezifikationen.

Die Anlage besteht i.w. aus vier Baugruppen, nämlich

- Neutronengenerator,
- Bleipile mit Abschirmung,
- Brennstab-Wechsel- und -Lagervorrichtung und
- Analogelektronik und Prozeßrechnersystem .

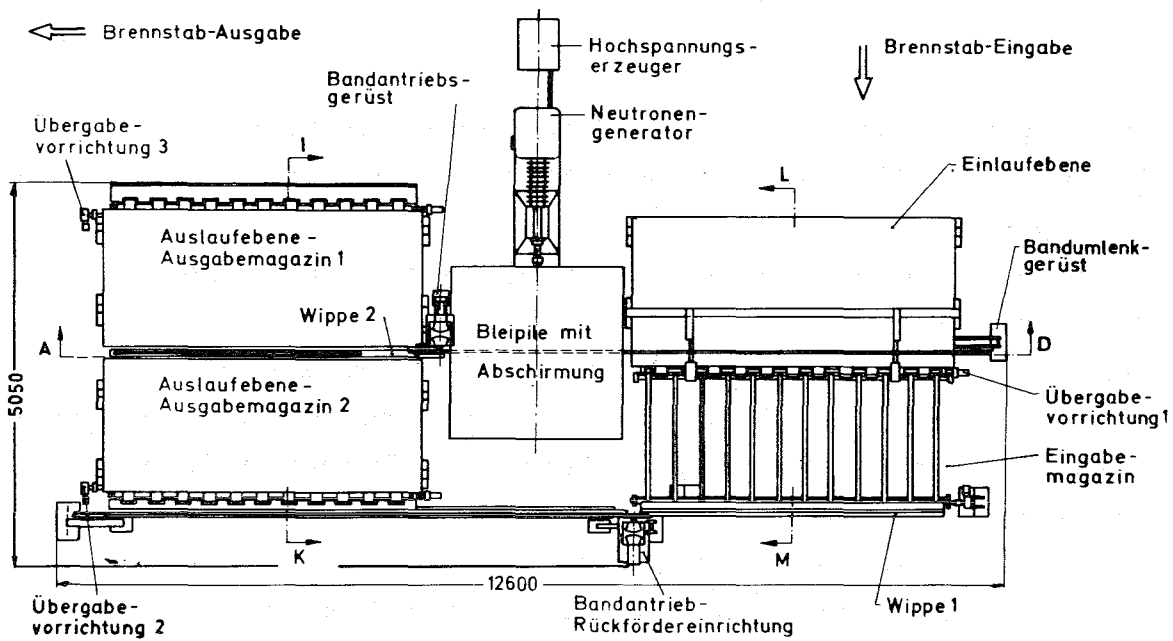


Abb. 5 12/1

Bremszeitspektrometeranlage  
Draufsicht

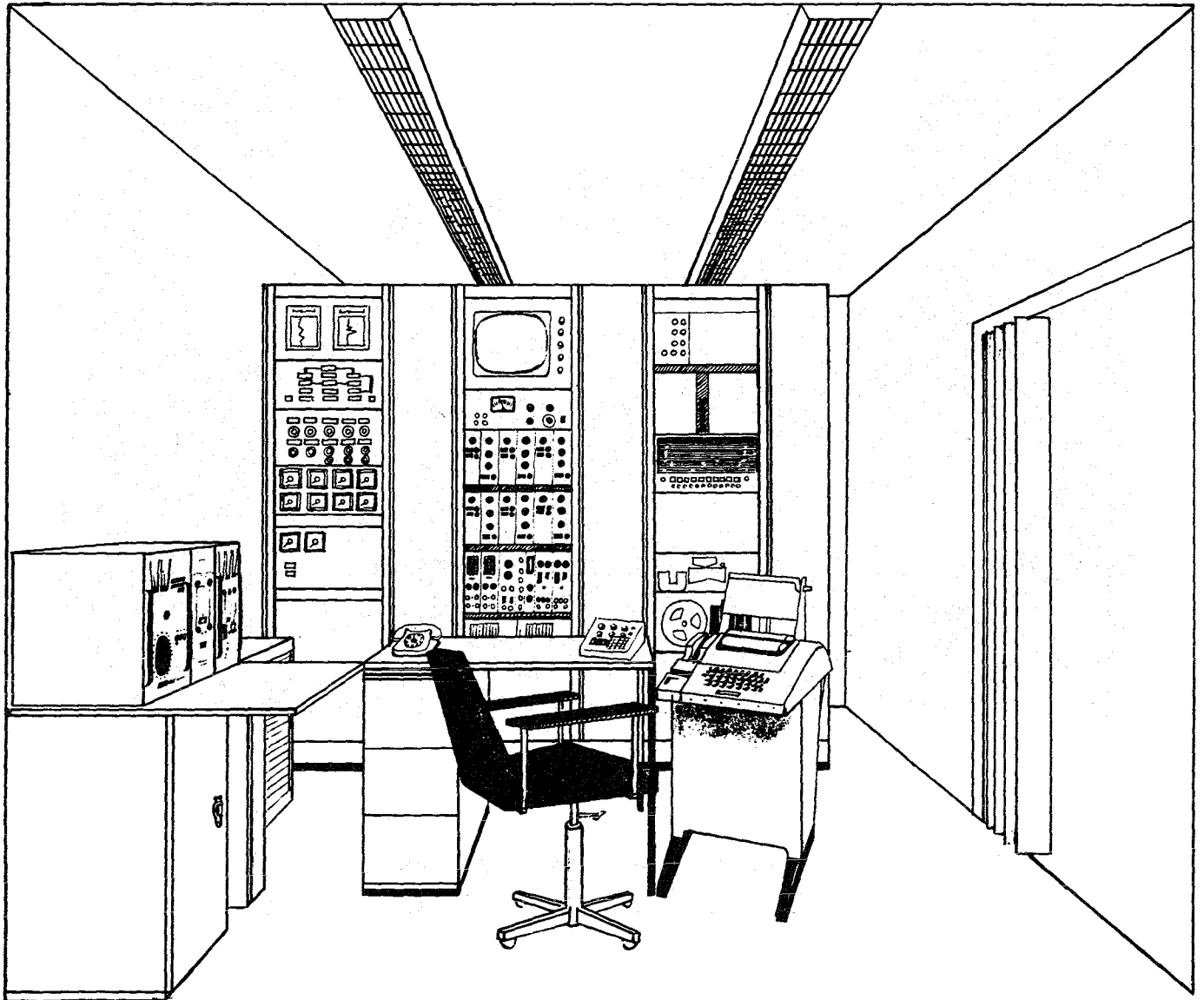


Abb. 5.12/2

Bremszeitspektrometeranlage  
Ansicht der Schaltwarte

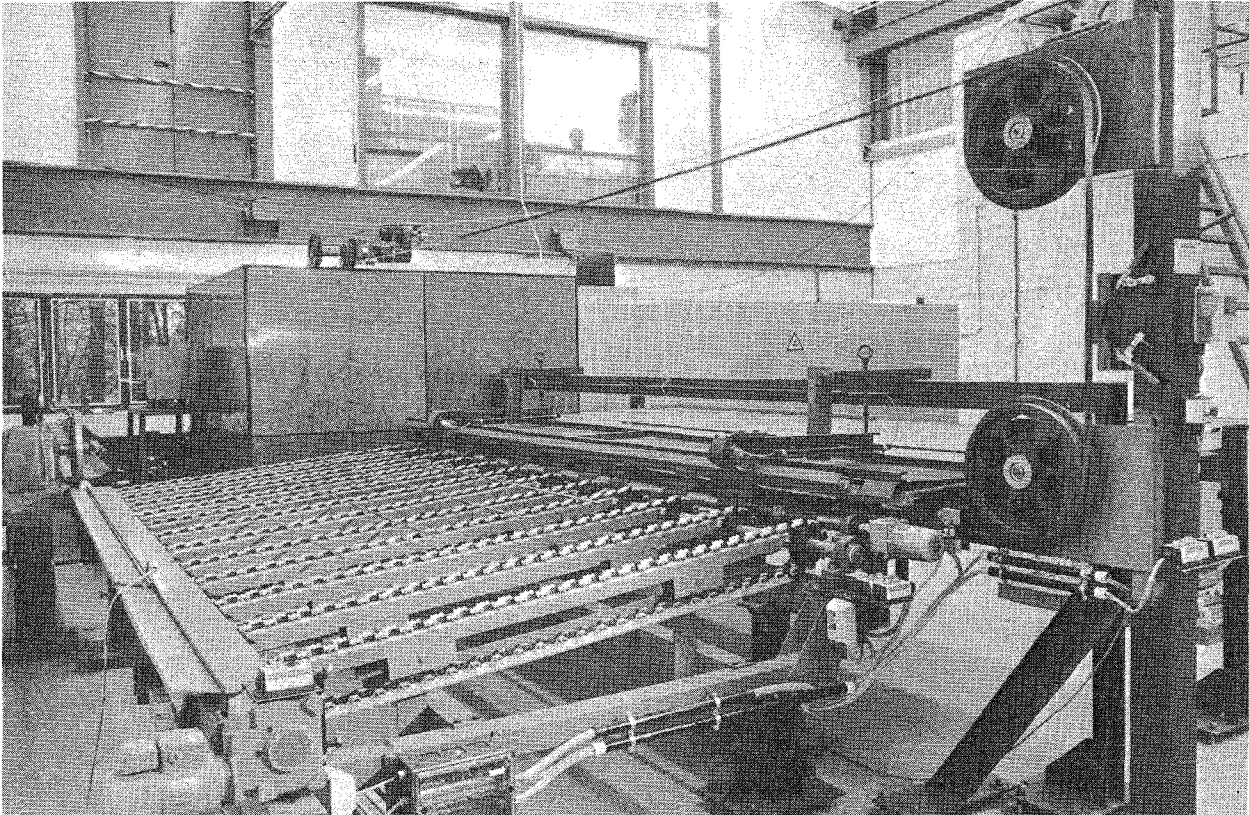


Abb. 5.12/3 : Bremszeitspektrometeranlage  
Gesamtansicht des mechanischen Teils

Tabelle VIII

Wichtigste Spezifikationen der Bremszeitspektrometeranlage

---

<u>Meßobjekt</u>	Brennstäbe für Leichtwasserreaktoren
<u>Abmessungen der Brennstäbe</u>	
Länge	bis zu 4 000 mm
Durchmesser	bis zu 15 mm
<u>Anreicherung des Brennstoffes</u>	
$^{235}\text{U}$	bis zu 5 %
$^{239}\text{Pu}$	bis zu 5 %
$^{238}\text{U}$	95 % bis 99.3 %
<u>Meßleistung und Verfügbarkeit</u>	
Meßgenauigkeit	besser als 2 %
Arbeitstage / Jahr	230
<u>Mittlerer Anlagendurchsatz</u>	
Anzahl Messungen	600 Stäbe / 24-Stunden-Tag oder 138 000 Stäbe / Jahr
<u>Spaltstoffmengen</u>	
$^{235}\text{U}$	6.9 t / Jahr
$^{238}\text{U}$	223 t / Jahr

---

In Abb. 5.12/1, die eine Draufsicht zeigt, sind die einzelnen Baugruppen klar zu erkennen. Analog- und Digitalelektronik sind in einem gesonderten Raum untergebracht (Abb. 5.12/2). Eine Gesamtansicht des mechanischen Teils der Anlage ist in Abb. 5.12/3 wiedergegeben.

Über Aufbau, Wirkungsweise, Funktion und die Ergebnisse der bisherigen Testmessungen der einzelnen funktionellen Gruppen ist bereits ausführlich berichtet worden (20). Die wesentlichen Aufgaben des Prozeßrechnersystems sind

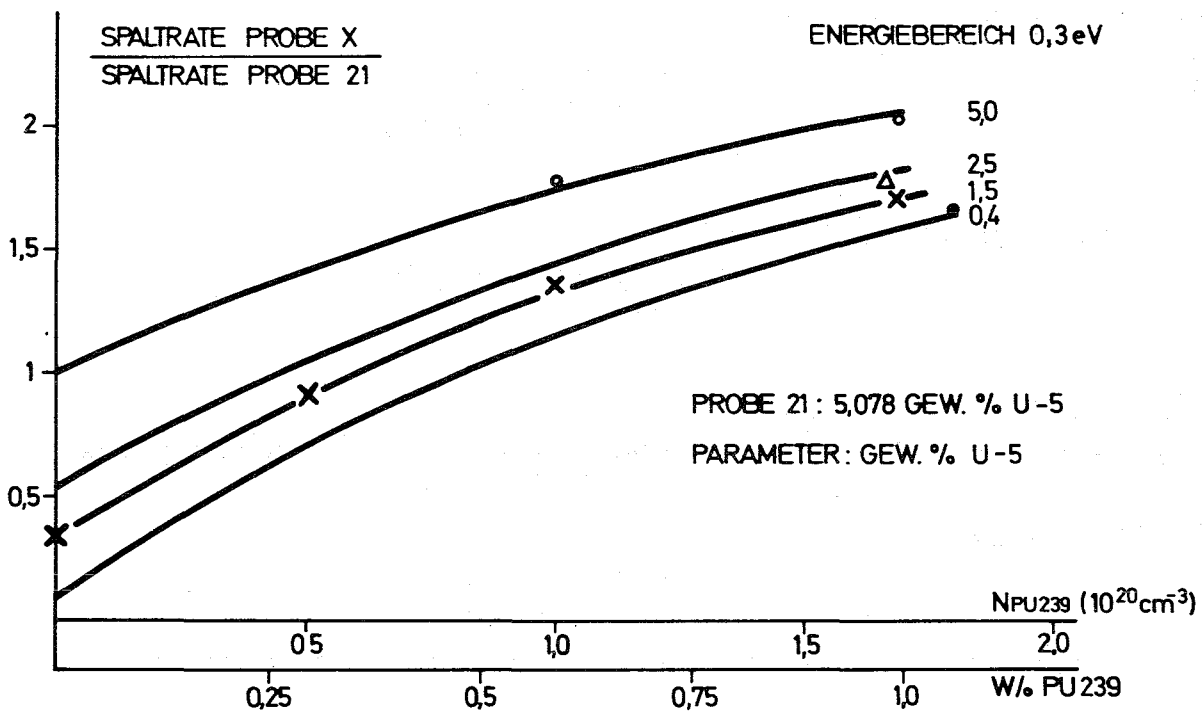


Abb. 5.12/4 Spaltraten in Stäben verschiedener Urananreicherung als Funktion der Plutoniumkonzentration, bezogen auf die Spaltrate in einem Normstab, für Neutronen von 0,3 eV. Punkte gemessene Werte, Linien gerechnete Werte. Die deutlich erkennbare Krümmung der Linien beruht auf der Selbstabschirmung.



- DMI-Echtzeitregistrierung<sup>+</sup> der Nutzimpulsraten,
- Registrierung der Monitorzählraten,
- schritthaltende Auswertung der registrierten Meßergebnisse,
- Etikettierung der Brennstäbe nach erfolgter Auswertung der Messung,
- Sortierung der Brennstäbe je nach Meßergebnis,
- Protokollierung der Meßergebnisse,
- Funktionskontrolle der Meßkanäle,
- Regelung der Quellstärke des Neutronengenerators,
- Überwachung der Ein- und Ausgabemagazine,
- Eichmessungen,
- Untergrundmessungen, und
- Überwachung des Gesamtzustandes der Anlage mit optischer und akustischer Anzeige von Störungen.

Ein Teil des hierzu erforderlichen Programmsystems ist bereits fertiggestellt und in Ref. (21) beschrieben.

Die konstruktiven Arbeiten sind durch theoretische Berechnungen ergänzt worden. Von besonderer Bedeutung sowohl in Hinblick auf den Betrieb als auch auf die Erweiterung der Anlage auf die Messung höher angereicherter Stäbe und ganzer Brennelemente ist die Berechnung der Selbstabschirmung. Die Ergebnisse einer solchen Rechnung zeigt Abb. 5.12/4, in der die Verhältnisse der Zählraten für Stäbe mit  $^{235}\text{U}$ -Gehalten zwischen 0.4 und 5 % und Plutonium-Gehalten zwischen 0 und 1 % zur Zählrate eines Normstabes aufgetragen sind. Man sieht, daß gemessene (Punkte) und gerechnete Werte (Linien) gut übereinstimmen.

---

<sup>+</sup>DMI = Direct Memory Increment, Kernspeicher-Direktinkrementierung

### 5.13 Gamma-Schleusen

Ein dichtes Containment erfordert nicht nur die Kontrolle derjenigen Ein- und Ausgänge eines strategischen Bereiches, über die der Spaltstoff im Normalfall befördert wird; vielmehr sind auch die Wege zu kontrollieren, auf denen Spaltstoff gewöhnlich nicht transportiert wird. Hierzu gehört in erster Linie der Personeneingang, über den das in der Anlage beschäftigte Personal den strategischen Bereich betritt und verläßt.

Während dort die möglichst genaue quantitative Bestimmung des Spaltmaterials das Ziel und der Zweck der einzusetzenden Instrumente ist, soll hier die Abwesenheit von Spaltstoff überhaupt nachgewiesen werden. Zweck entsprechender Instrumente ist daher das möglichst schnelle, möglichst sichere Ansprechen auf eine möglichst kleine Menge Spaltmaterial, das von Personen beabsichtigt oder unbeabsichtigt aus der Anlage entfernt oder u.U. auch in die Anlage verbracht wird. Die hiermit in Zusammenhang stehenden Vorhaben bewegen sich daher auf der Grenze zwischen den quantitativen und den sog. qualitativen Methoden.

Als erstes Vorhaben dieser Art wurde die Entwicklung eines Instruments beschlossen, das den unkontrollierten Transport von Plutonium anzeigt. Weil bei der Entwicklung geeigneter Geräte für diesen Zweck neben den sachlich-technischen stärker noch die betrieblich-operativen Gesichtspunkte zu berücksichtigen sind, konnten die Arbeiten nur in einem Betrieb durchgeführt werden, der schon jetzt Plutonium verarbeitet. Hierfür bot sich wieder die Firma ALKEM an. Mit ihr wurde in einem Entwicklungsvertrag die Erstellung einer Schleuse vereinbart, die die natürliche  $\gamma$ -Aktivität des Plutoniums ausnutzt und sich für die Personen- und für die Materialkontrolle eignet.

Eine solche Schleuse wurde inzwischen gebaut. Dabei wurden die folgenden Erfahrungen gesammelt:

- a) Die für die Erzielung angemessener Genauigkeiten erforderliche reine Meßzeit liegt im Bereich einer Viertelminute. Aus betrieblichen Gründen ist die Kontrolle des Personals auf mitgeführten Spaltstoff daher nur tragbar, wenn sie mit der beim Verlassen der Anlage ohnehin notwendigen Prüfung auf Kontamination kombiniert wird.
- b) Die Kontrolle von Personen auf mitgeführtes Plutonium ist nach dem Schleusenprinzip nur dann sinnvoll, wenn der Betrieb der Schleuse vollautomatisch erfolgt.
- c) Die Ausnutzung der radioaktiven Eigen-Gammastrahlung des Plutoniums ergibt eine ausgezeichnete Empfindlichkeit der Anlage, solange der Spaltstoff ohne Abschirmung vorliegt.
- d) Zur Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit für abgeschirmtes Plutonium ist die zusätzliche Messung der aus der ( $\alpha$ ,n)-Reaktion und aus der Spontanspaltung des  $^{240}\text{Pu}$  stammenden Neutronen erforderlich.
- e) Eine für die Personenkontrolle geeignete Schleuse kann prinzipiell auch der Materialüberwachung dienen. Betriebliche Gründe, die im wesentlichen durch die bei der Verarbeitung von Plutonium erforderlichen Sicherheitskontrollen bedingt sind, lassen jedoch die Verfügbarkeit einer besonderen, speziell auf die Kontrolle von Material zugeschnittenen Schleuse wünschenswert erscheinen.

Die gegenwärtige Ausführungsform der Schleuse stellt eine geschlossene, vom Einsatzort unabhängig funktionsfähige Einheit dar, die mit Schwenktüren versehen ist, wie sie auch in Telefonzellen neuerer Bauart verwendet werden. Die Türen werden pneumatisch angetrieben und sind zwecks Einsichtmöglichkeit und aus Sicherheitsgründen verglast. Zum Nachweis von Spaltstoff werden sowohl die 400 keV- $\gamma$ -Gruppen des  $^{239}\text{Pu}$  herangezogen, die in einem NaJ(Tl)-Detektor gemessen werden, als auch die Neutronen

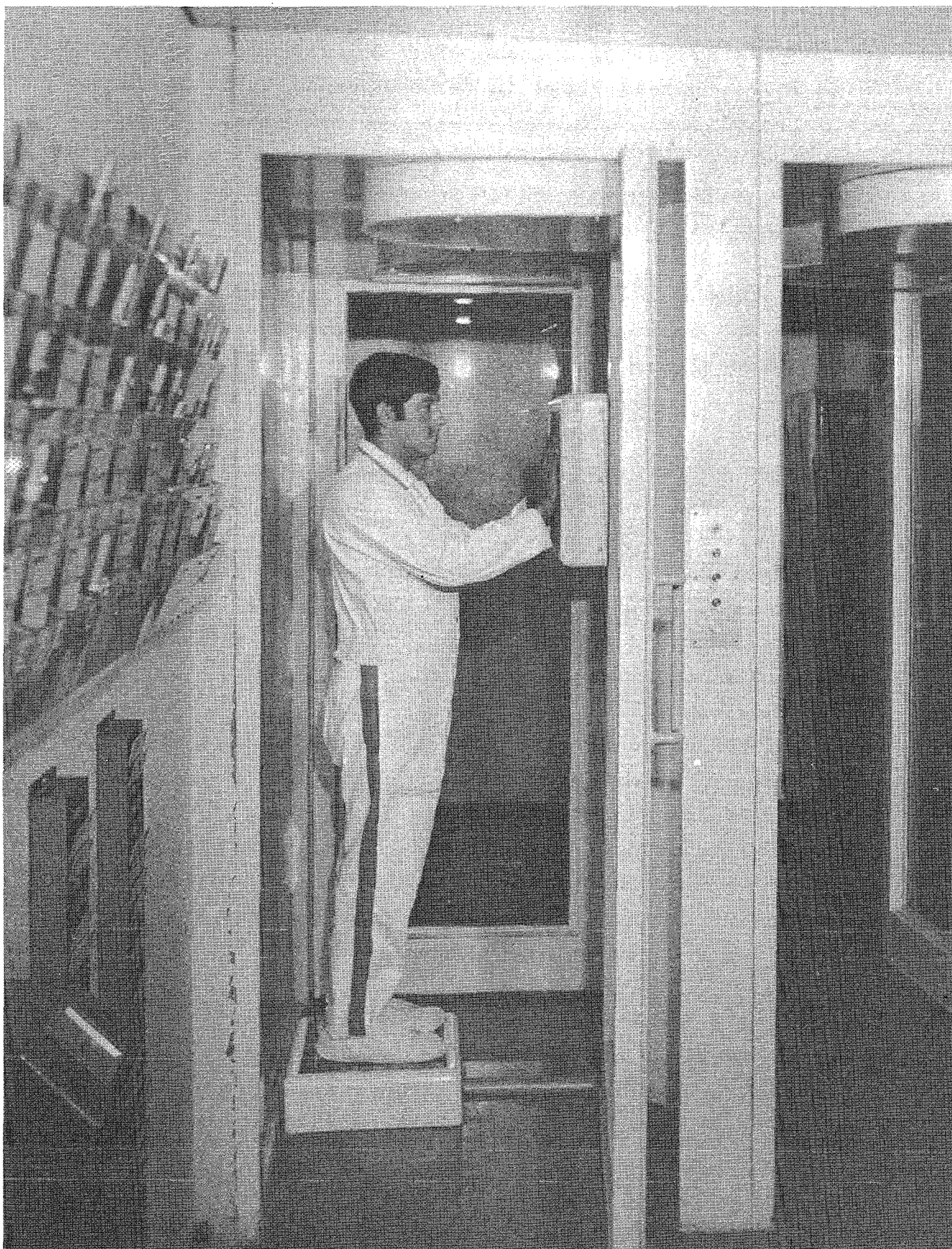


Abb. 5.13/1

Ansicht der installierten Personenschleuse

aus der ( $\alpha, n$ )-Reaktion und der Spontanspaltung des  $^{240}\text{Pu}$ , zu deren Messung ein mit Plexiglas als Moderatorsubstanz umgebener  $\text{BF}_3$ -Zähler dient. Die gegenwärtige erreichte Empfindlichkeit liegt bei Ausnutzung der  $\gamma$ -Strahlung allein für unabgeschirmtes Plutonium bei einigen mg, für allseits von 1 cm Blei umgebenes Plutonium bei 2 g. Für stärker abgeschirmtes Material wird die  $\gamma$ -Messung schnell unempfindlich und die nachweisbare Mindestmenge durch die Neutronenmessung bestimmt. Die Empfindlichkeitsbestimmung in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern ist noch im Gange.

Abb. 5.13/1 zeigt die geöffnete Personenschleuse im Betrieb. Über Konstruktion, Aufbau und Versuchsmessungen ist in den Ref. (10) und (15) sowie in der dort zitierten älteren Literatur ausführlich berichtet worden.

Literaturverzeichnis

- (1) F. Horsch, Zur Verwendbarkeit der verzögerten Gammastrahlung aus der Kernspaltung für die zerstörungsfreie Analyse von Kernbrennstoffen, Projektstudie Karlsruhe (1967), unveröffentlicht.
- (2) P. Matussek, W. Michaelis, C. Weitkamp, H. Woda, Studies of Radiative Neutron Capture and Delayed Fission Gamma-Ray Spectra from Uranium and Plutonium as a Basis for New Nondestructive Safeguards Techniques, Safeguards Techniques, Proceedings of a Symposium, Karlsruhe, 6-10 July 1970, Vol. II, 113.
- (3) C. Weitkamp, Versatile Routing Unit for Measurements of Time-Dependent Pulse-Height Spectra, Nucl. Instr. and Methods 93 (1971) 245.
- (4) J. Wolff, Einige Anwendungsmöglichkeiten der hochauflösenden Gammaskopie zur Spaltstoffbestimmung, Diplomarbeit Karlsruhe (1970), unveröffentlicht.
- (5) W. Michaelis, Non-destructive analysis of nuclear fuels by radiative neutron capture, Atomkernenergie 14 (1969) 347.
- (6) J.E. Cline, Gamma Rays Emitted by the Fissionable Nuclides and Associated Isotopes, IN-1448 Rev. (1971).
- (7) W.A. Higinbotham, ed., Proceedings of the Symposium on Passive Gamma-Ray Assay, Germantown, Maryland, November 19-20, 1970.
- (8) G. Birkhoff, L. Bondar, J. Ley, A. Notea, On the Determination of the  $\text{Pu}^{240} + \text{Pu}^{242}$  Mass in Mixed Fissile Material by Means of the Neutron Coincidence Technique, Resümee in Safeguards Techniques Vol. II, 477 (1970); ausführlicher Bericht erscheint demnächst.
- (9) K. Baumung, K. Böhnel, J. Klunker, M. Kühle, J. Wolff, Investigations into Non-Destructive Safeguards Techniques, Safeguards Techniques Vol. II, 177 (1970).

- (10) F. Hille et al., Nondestructive Nuclear Material Assay, AED-Conf. 100-57 (1971), erscheint demnächst.
- (11) M. Lalovic and H. Werle, The Energy Distribution of Antimony-Beryllium Photoneutrons, J. Nucl. En. 24 (1970) 123.
- (12) M. Kühle, Untersuchungen an der ANEX in Geesthacht über die Anwendbarkeit von Reaktivitätsmessungen zur Spaltstoffflußkontrolle, KFK-1040 (1969).
- (13) G.R. Keepin, Non-Destructive Detection, Identification and Analysis of Fissionable Materials, Proceedings of the Symposium on Safeguards Research and Development, Argonne, Illinois, June 1967, 150.
- (14) K. Baumung, Bestimmung von Spaltstoff durch Messung verzögerter Neutronen, Diplomarbeit Karlsruhe (1970), unveröffentlicht.
- (15) W. Linder, D. Schiel, Entwicklung von Geräten zur Spaltstoffflußkontrolle, ALKEM-SFKG-12 (1970).
- (16) V.W. Schneider, F. Hille, M. Kiy, W. Gmelin, Instruments Available for Safeguarding Fuel Fabrication Plants, Safeguards Techniques Vol. I, 181 (1970).
- (17) H. Krinninger, S. Wiesner, C. Faber, Pulsed Neutron Method for Non-Destructive and Simultaneous Determination of the U-235 und Pu-239 Contents of Irradiated and Non-Irradiated Reactor Fuel Elements, Nucl. Instr. and Methods 73 (1969) 13.
- (18) D. Stegemann, H. Seufert, Application of the Slowing-Down Time Spectrometer for the Control of Fissionable Material, ANS Trans. Vol. 11/No 2 (1968).
- (19) H. Krinninger, E. Ruppert, A Slowing-Down Time Spectrometer Designed for Automatically Controlling the Flow of Fissile Material, Resümee in Safeguards Techniques Vol. II, 478 (1970); ausführlicher Bericht erscheint demnächst.

- (20) H. Mausbeck, E. Ruppert, H. Krinninger, Automatisierte Bleispektrometeranordnung zur instrumentierten Spaltstoffflußkontrolle, INTAT-91 (1969), 95 (1969), 102 (1969), 104 (1970), 108 (1970), 112 (1970).
- (21) H. Mausbeck, E. Ruppert, H. Krinninger, Automatisierte Bleispektrometeranordnung zur instrumentierten Spaltstoffflußkontrolle, INTAT-117 (1970).



Verzeichnis der Abbildungen

- Abb. 5.1/1 Anordnung zur Messung der verzögerten Gammastrahlung im Millisekundenbereich.
- Abb. 5.1/2 Verzögertes  $\gamma$ -Spektrum nach der Spaltung von  $^{235}\text{U}$  durch thermische Neutronen.
- Abb. 5.1/3 Ansprechwahrscheinlichkeit  $\epsilon$  der gepulsten Messung, bezogen auf die Messung im kontinuierlichen Strahl, für folgende Parameter: Tastverhältnis 1:1, Pulsfrequenz 50 Hz, Meßzeit 429 h.
- Abb. 5.3/1 Schematische Darstellung des Spaltneutronen-Koinzidenz-Antikoinzidenz-Gammaspektrometers.
- Abb. 5.3/2 Hochenergetische Gammastrahlung aus der Wechselwirkung thermischer Neutronen mit  $^{239}\text{Pu}$ . Rohspektren, und zwar (jeweils von oben nach unten) Antikoinzidenz-, Koinzidenz-, verzögertes und Untergrund-Spektrum. Einfach- und Doppelstriche kennzeichnen Einfach- und Doppel-Paarpeaks. Man beachte die verschieden große Nullpunktunterdrückung.
- Abb. 5.7/1 Anordnung zur Spaltstoffbestimmung in Brennelementen mit Hilfe einer Antimon-Beryllium-Quelle.
- Abb. 5.11/1 Aufbau der Kalorimeter-Prototypen.
- Abb. 5.11/2 Stabkalorimeter, Gesamtansicht.
- Abb. 5.11/3 Kilokalorimeter mit Neutronenkoinzidenzmeßeinrichtung.

- Abb. 5.12/1 Bremszeitspektrometeranlage, Draufsicht.
- Abb. 5.12/2 Bremszeitspektrometeranlage, Ansicht der Warte.
- Abb. 5.12/3 Bremszeitspektrometeranlage, Gesamtansicht des mechanischen Teils.
- Abb. 5.12/4 Spaltraten in Stäben verschiedener Urananreicherung als Funktion der Plutoniumkonzentration, bezogen auf die Spaltrate in einem Normstab, für Neutronen von 0,3 eV. Punkte gemessene Werte, Linien gerechnete Werte. Die deutlich erkennbare Krümmung der Linien beruht auf der Selbstabschirmung.
- Abb. 5.13/1 Ansicht der installierten Personenschleuse, rechts daneben eine zweite Schleuse im Aufbau.

### Abschnitt III

#### 6. Direkte Verfahren

(A.v.Baeckmann, IRCh)

##### 6.1 Serviceleistungen

###### 6.1.1 Serviceanalysen des Europäischen Instituts für Transurane im Rahmen der Mol-Experimente

(W.Bartscher, R.De Meester, K.Kammerichs, L.Koch, alle Europäisches Institut für Transurane)

###### 6.1.2 Serviceanalysen der Analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie

(A.v.Baeckmann, E.Gantner, E.Mainka, H.Ruf, alle IRCh)

##### 6.2 Entwicklung direkter Verfahren

###### 6.2.1 Automatisierung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse

(M.Wilhelmi, IRCh, W.Beyrich, EURATOM, delegiert zu GfK, F.Gérin, L.Koch, M.Romkowski, H.A.Tasman, alle Europäisches Institut für Transurane)

###### 6.2.2 Automatisierung der Uran- und Plutoniumkonzentrationsbestimmungen durch Röntgenfluoreszenzanalyse

(A.v.Baeckmann, J.Neuber, E.Gantner, alle IRCh)

###### 6.2.3 Erarbeitung der Grundlagen für die Automatisierung der emissionsspektrometrischen Isotopenbestimmung in Kernbrennstoffen

(E.Mainka, A.v.Baeckmann, beide IRCh)

###### 6.2.4 Isotopenkorrelationen

(H.Braun, A.Cricchio, L.Koch, alle Europäisches Institut für Transurane)

###### 6.2.5 Sonstige analytische Verfahren

(A.v.Baeckmann, A.H.Hawa, E.Mainka, H.Wertenbach, alle IRCh)



6. Direkte Verfahren

A.v.Baeckmann, Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

An der Entwicklung direkter Verfahren zur Spaltstoffflußkontrolle und an der Ausführung von Serviceanalysen für das Projekt Spaltstoffflußkontrolle waren im Berichtszeitraum die Arbeitsgruppen Massenspektrometrie und analytische Chemie des Europäischen Instituts für Transurane und die Analytische Gruppe des Instituts für Radiochemie beteiligt.

Die Serviceleistungen erstreckten sich vor allen Dingen auf die Analysenproben des 2. und 3. Eurochemic-Kontrollexperiments, des 2. Alkem-Experiments und des Interlaboratorium-Vergleichs. Die Ergebnisse sind in den entsprechenden Experimentbeschreibungen (1-3) enthalten.

Die Entwicklung direkter Verfahren, welche nunmehr weitgehend auf die Automatisierung der einzelnen Verfahren ausgerichtet ist, umfaßt zahlreiche Arbeitsgebiete wobei die Schwerpunkte der Arbeit auf der Automatisierung der Massenspektrometrie und der Röntgenfluoreszenzspektrometrie liegen.

Der Bericht ist in die folgenden Kapitel aufgeteilt:

6.1 Serviceleistungen

6.1.1 Serviceanalysen des Europäischen Instituts für Transurane im Rahmen der Mol-Experimente

6.1.2 Serviceanalysen der Analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie

6.2 Entwicklungen direkter Verfahren

6.2.1 Automatisierung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse

6.2.2 Automatisierung der Uran- und Plutoniumkonzentrationsbestimmungen durch Röntgenfluoreszenzanalyse

6.2.3 Erarbeitung der Grundlagen für die Automatisierung der emissionsspektrometrischen Isotopenbestimmung in Kernbrennstoffen

6.2.4. Isotopenkorrelationen und

6.2.5 sonstige analytische Verfahren

### Literatur

1. Kraemer R., et. al. Safeguards Techniques vol.1 83 (1970) IAEA Wien
2. Avenhaus R., et. al. KFK 1104, EUR 4570 e (1970)
3. Kraemer R., et. al. Bericht über das JEX-70-Experiment in Druck (1971)

### 6.1 Serviceleistungen

#### 6.1.1 Serviceanalysen des Europäischen Instituts für Transurane im Rahmen der Mol-Experimente

W. Bartscher, R. De Meester, K. Kammerichs, L. Koch  
Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe

Im Berichtszeitraum wurde das Mol II-Experiment abgeschlossen, und der experimentelle Teil des Mol III-Experimentes durchgeführt.

In der Hauptsache wurden U- und Pu-Konzentrationsbestimmungen in Proben durchgeführt, die Accountability-Tanks entnommen waren. Die Bestimmung erfolgte durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse. Zusätzlich wurde in einigen Proben des Mol III-Experiments der Abbrand über Nd-148, ebenfalls durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse, gemessen. In einigen Produktproben wurden die U-Pu Isotopenhäufigkeiten, sowie die Konzentrationen analysiert. Für Messungen der U-Pu Isotopenverhältnisse wurde die Massenspektrometrie und die  $\alpha$ -Spektrometrie verwandt, während die Pu-Konzentrationen elektrochemisch durch Amperometrie und die U-Konzentrationen durch Coulometrie ermittelt wurden.

Diese Methoden werden seit längerer Zeit im Transuraninstitut zur Untersuchung von Testelementen und für Nachbestrahlungsuntersuchungen der Brennelemente von Forschungs- und Leistungsreaktoren angewandt (1,2).

#### 6.1.1.1 Beschreibung der Analysenmethoden

##### A. Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse für Uran und Plutonium (3)

Durch Massenspektrometrie, kombiniert mit der Isotopenverdünnungstechnik, wurden die Konzentrationen an U-235, 236, 238, Pu-239, 240, 241, 242 bestimmt. Dazu wurden Uran und Plutonium gemeinsam als Nitratkomplex an Anionenaustauschern sorbiert und von störendem Begleitmaterial durch Waschen mit 8 M HNO<sub>3</sub> getrennt. Überschüssiges Uran läßt sich derart ebenfalls entfernen, so daß aus einer Probe mit ungefähr gleichem Mengen an Uran und Plutonium die Isotope beider Elemente bestimmt werden konnten. Zur Isotopenverdünnung wurden U-233 und Pu-242 als Indikatoren benutzt, die gegen Standardpräparate des National Bureau of Standards (NBS), USA, doppelt geeicht waren.

##### B. Abbrandbestimmung über Nd-148 (4)

Die Abbrandbestimmung erfolgte durch das stabile Spaltprodukt Nd-148. Wieder wurde eine Isotopenverdünnungsanalyse mit Nd-150 als Indikator angewandt. Die chemische Trennung des Neodyms geht von der Selektivität seiner Komplexe mit  $\alpha$ -Hydroxiisobuttersäure an Kationenaustauschern aus. Die unvermeidliche Kontamination der Proben mit natürlichem Neodym wurde anhand des Nichtspaltproduktes Nd-142 bestimmt und die Meßresultate entsprechend korrigiert.

Die Eichung des Nd-150 Indikators erfolgte gegen einen Naturneodymstandard, der vom Zentralbüro für Kernmessung, Geel, Euratom, hergestellt wurde. Der Eichfehler betrug 0.6 %.

##### C. Amperometrische Pu-Bestimmung (5)

Ungefähr 2.5 g der Probelösung wurde auf 50 ml aufgefüllt. In einem Aliquot von 10 ml wurde das Pu durch AgO zum 6-wertigen Zustand oxidiert, und nach Zugabe von Amidosulfonsäure durch

Eisen (II)-Lösung zum 4-wertigen Zustand reduziert. Die überschüssigen Eisen (II)-Ionen wurden gegen eine eingestellte Cer-Lösung amperometrisch zurücktitriert.

#### D. Coulometrische U-Bestimmung (6)

In schwefelsaurer Lösung wird das 6-wertige Uran an einer Hg-Elektrode bei  $-0,35$  V gegen eine Silberchloridelektrode zum U(IV) reduziert.

Die massenspektrometrischen Analysemethoden für U, Pu und Nd werden mit einigen Modifikationen automatisiert und bilden die Grundlage für das unter 2.1 beschriebene automatische analytische Labor.

#### 6.1.1.2 Genauigkeit der Analysemethoden

Die Genauigkeiten der Analysemethoden werden in dem Abschlußbericht des Mol III-Experiments beschrieben. Zusätzlich ist aus dem Abschlußbericht des Mol II-Experiments zu entnehmen, daß ca. 50 U- und Pu-Konzentrationsbestimmungen an Dissolverlösungen, die im TU-Institut und von Eurochemie durchgeführt wurden, auf ca. 0,6 % (RSD) für Uran und ca. 0,7 % (RSD) für Plutonium übereinstimmen. Diese Abweichungen entsprechen ungefähr dem Doppelten der im Transuraninstitut über einen längeren Zeitraum routinemäßig ermittelten Fehler für die erwähnten Isotope. Der Unterschied beruht wahrscheinlich auf der begrenzten Lagerfähigkeit der Proben, die unverdünnt in Glasampullen mit Gummistopfen angeliefert wurden, wobei sich die Gummistopfen teilweise schon in Auflösung befanden.

Aus diesem Grunde wurde im Rahmen des Mol III-Experiments eine neue Form der Lagerung von heißen Proben untersucht, in dem Aliquote verdünnter und unverdünnter Dissolverlösungen in Al-Kapseln eingewogen und eingedampft wurden. Die verschlossenen Kapseln wurden anschließend aufgelöst und die Mengen an U und Pu bestimmt. Die ersten Analysen brachten ermutigende Resultate für Uran, während für die Pu-Konzentrationen die Streuung der Resultate zu groß war. Dies rührt daher, daß



die Probenlösung zu verdünnt und die Al-Kapseln zu dickwandig waren. Das ungünstige Verhältnis Al/Pu beeinträchtigte die Analyse. Eine Versuchsreihe von 20 Proben in dünnwandigen Al-Kapseln ist in Arbeit genommen worden.

Die Genauigkeit der Neodymanalyse konnten wir im Rahmen von Nachbestrahlungsuntersuchungen an einem Siedewasserreaktor kontrollieren. Es zeigte sich, daß für 12 Analysen die Abweichung zwischen der Berechnung und der Abbrandbestimmung über Nd-148, 0,3 % (RSD) betrug (1).

#### Literatur zu 6.1.1

- (1) A. Ariemma, L. Bramati, M. Gallioni, M. Paoletti, B. Zaffiro, A. Cricchio, L. Koch EUR-4638 (1971)
- (2) L. Koch, P. Hochstein, P. Pohl u.U. Wolff EUR-4690 (1971)
- (3) L. Koch, Radiochim. Acta 12, 160 (1969)
- (4) L. Koch, G. Cottone, M.W. Geerlings, Radiochim. Acta 10, 122 (1968)
- (5) J. Corpel, F. Regnaud, Analyt. Chim. Acta 35 508 (1966)
- (6) W.D. Shults, ORNL Master Analytical Manual TID 7015 1219 225 (1960)

#### 6.1.2 Serviceanalysen der Analytischen Gruppe des Instituts für Radiochemie

A.v.Baeckmann, E.Gantner, E.Mainka und H.Ruf

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Im Berichtszeitraum wurden Serviceanalysen für das Projekt Spaltstoffflußkontrolle insbesondere im Zusammenhang mit dem 2. Alkem-Kontrollexperiment und dem 2. und 3. Eurochemic-Experiment ausgeführt. In der Hauptsache wurden Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe und Feinproduktlösungen auf ihre Uran- und Plutoniumgehalte und die Isotopenzusammensetzungen analysiert, sowie kleine Plutoniummengen in sehr heterogenen Abfallproben be-

stimmt. Die Möglichkeit, die "Mischprobentechnik" bei der Überwachung der Eingänge in eine Wiederaufbereitungsanlage einzusetzen, wurden experimentell geprüft (1).

Insgesamt wurden die folgenden Analysen ausgeführt:

244 Plutoniumkonzentrationsbestimmungen, 22 Urankonzentrationsbestimmungen, 75 massenspektrometrische Plutoniumisotopenanalysen, 13 massenspektrometrische Uranisotopenanalysen, 66  $\alpha$ -spektrometrische Pu-238-Bestimmungen, je 8 massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalysen von Uran und Plutonium, 32 massenspektrometrische Eichanalysen, 5  $\gamma$ -spektrometrische Am-241-Bestimmungen, sowie 40 Dichtemessungen.

#### Beschreibung der Analysenmethoden

##### A) Bestimmung von Plutoniumkonzentrationen

###### A 1) Cerimetrische Bestimmung von Plutonium (2)

Plutonium wird in salpetersaurer Lösung mit AgO zu Pu-VI oxidiert und überschüssiges AgO bei 80°C zerstört. In Gegenwart von Amidosulfonsäure wird Pu-VI mit einem Überschuß an Eisen-II zu Pu-IV bzw. Pu-III reduziert und der Überschuß an Eisen-II bzw. Pu-III mit Cer-IV-Sulfatlösung bestimmt. Die Endpunktsanzeige erfolgt potentiometrisch unter Verwendung einer Platin- und einer gesättigten Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Elektrode.

###### A 2) Coulometrische Bestimmung von Plutonium (2)

In salpetersaurer Lösung werden nach Zusatz von Amidosulfonsäure Pu-IV und Pu-VI an einer Platinnetzelektrode bei +400 mV gegen gesättigte Kalomelektrode zum Pu-III reduziert. Anschließend wird coulometrisch bei +900 mV zu Pu-IV oxidiert und aus der Zahl der dabei aufgewandten Coulomb mit Hilfe des Faradayschen Gesetzes der Plutoniumgehalt berechnet.

###### A 3) Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (3)

Das Verfahren wird bevorzugt zur Bestimmung von Plutonium in Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe verwendet.

Zu einer kleinen, genau gewogenen Teilprobe der Analysenlösung, welche etwa 1 bis 2 µg Plutonium enthält, wird eine genau bekannte Menge Pu-242 als Spike zugesetzt, homogen vermischt, mit Hydroxylamin reduziert sowie mit Natriumnitrit oxydiert und das Plutonium aus 8 n HNO<sub>3</sub> auf einen Anionenaustauscher fixiert. Nach Elution der Spaltprodukte und des Urans mit 8 n HNO<sub>3</sub> wird das Plutonium mit 0,5 n HNO<sub>3</sub> eluiert, das Eluat zur Trockne eingedampft und mit einem Tropfen 1 n HNO<sub>3</sub> aufgenommen. Ein Teil der Lösungen wird auf einem Rheniumbändchen eingetrocknet und in einem Thermionen-Massenspektrometer analysiert. Aus der Isotopenzusammensetzung des Plutoniums in der ungespikten Probe und in der gespikten Probe sowie der Isotopenzusammensetzung des Spikes wird der Plutoniumgehalt der Analysenprobe errechnet.

Es wurde ein Spike verwendet, welcher aus einer Bestrahlung des Instituts für Radiochemie herrührte und die folgende Isotopenzusammensetzung hatte:

Isotop	Gewichts%
Pu-238	0.627
Pu-239	0.200
Pu-240	1.421
Pu-241	0.483
Pu-242	97.187
Pu-244	0.082

Die Konzentrationen der Spikelösung wurde durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse unter Verwendung eines NBS-Plutonium-Standards 949 zu 88,248 µg Pu/g Lösung  $\pm$  0,110 % (1  $\sigma$  RSD) bestimmt.

#### A 4) Röntgenfluoreszenzanalyse (4)

Eine genau gewogene Teilmenge der Analysenlösung wird mit einer bekannten Menge Thorium vermischt und die Intensitäten der Thorium-L $\alpha_1$ -Linie und der Plutonium-L $\alpha_1$  miteinander verglichen. Anhand einer Eichkurve wird der Plutoniumgehalt in der Lösung errechnet.

A 5 ) Bestimmung von Plutoniumspuren durch  $\alpha$ -Zählung (5)

Die höheren Oxydationsstufen des Plutoniums werden zunächst mit Hydrolxylamin zu Pu-III reduziert und dann mit Natriumnitrat zu Pu-IV oxydiert, welches mit Thenoyltrifluorazeton in Xylol extrahiert wird. Ein Aliquot der organischen Phase wird auf einer Edelstahlplatte eingetrocknet und mit einem Methandurchflußzähler die  $\alpha$ -Aktivität gemessen. Durch Vergleich mit Standards, deren Plutoniumgehalte und Isotopenzusammensetzungen bekannt sind, wird unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Isotopenzusammensetzung die Plutoniumkonzentration berechnet.

B) Die Bestimmung der Urankonzentrationen

B 1) Oxidimetrische Bestimmung in phosphorsaurem Milieu (2)

Die Analysenlösung wird in ein stark phosphorsaures Milieu übergeführt. Durch die starke Verschiebung der Normal-Potentiale für die Übergänge  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$  ist es unter diesen Bedingungen möglich, das  $\text{UO}_2^{2+}$  mit  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{U}^{4+}$  zu reduzieren. Der Überschuß an  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Pu}^{3+}$  wird durch  $\text{HNO}_3$  bei Gegenwart vom katalytisch wirksamen Molybdat oxydiert. Das  $\text{U}^{4+}$  wird nach Zugabe von verdünnter Schwefelsäure mit  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  titriert. Als Indikator dient Bariumdiphenylaminsulfonat. Die Anwesenheit von Plutonium stört diese Bestimmung nicht.

B 2) Massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (3)

Zu einer kleinen, genau gewogenen Teilprobe der Analysenlösung, die etwa 100  $\mu\text{g}$  Uran enthält, wird eine genau bekannte Menge U-233 als Spike zugesetzt und homogen vermischt. Die Lösung wird mit konzentrierter  $\text{HNO}_3$  auf 8 n eingestellt und über eine Anionenaustauschersäule gegeben. Nach Elution der Spaltprodukte mit 3 ml 8 n  $\text{HNO}_3$  werden einige Tropfen der Uranfraktion aufgefangen, eingetrocknet und der Rückstand mit einem Tropfen 1 n  $\text{HNO}_3$  aufgenommen. Ein Teil der Lösung wird auf einem Rheniumbändchen eingetrocknet und in einem Thermionen-Massenspektrometer analysiert. Aus den Isotopenzusammensetzungen des Urans in der ungespikten Probe und in der gespikten Probe sowie aus der Isotopenzusammensetzung des Spikes wird die Urankonzentration der Analysenprobe errechnet.

Es wurde ein Spike der folgenden Isotopenzusammensetzung verwendet:

Isotop	Gewichts%
U-233	99,654
U-234	0,237
U-235	0,013
U-238	0,096

Die Konzentration der Spikelösung wurde durch massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse unter Verwendung eines NBS-Uranoxid-Standards 950 zu 952,1 µg U/g Lösung bestimmt.

### B 3) Röntgenfluoreszenzanalyse (4)

Eine genau gewogene Teilmenge der Analysenlösung wird mit einer bekannten Menge Thorium vermischt und die Intensität der Thorium- $\text{L}\alpha_1$ -Linie und der Uran- $\text{L}\alpha_1$ -Linie miteinander verglichen. Anhand einer Eichkurve wird der Urangehalt in der Lösung errechnet.

### C) Bestimmung der Isotopenzusammensetzung

#### C 1) Plutonium, massenspektrometrisch

Nach Vorabtrennung der Verunreinigungen am Anionenaustauscher werden ca. 1 µg Plutonium auf einem Rheniumbändchen eingetrocknet und in einem Thermionen-Massenspektrometer (MS 5, AEI) analysiert. Es werden die Massenverhältnisse Pu-240/Pu-239, Pu-241/Pu-239 und Pu-242/Pu-239 bestimmt. Aufgrund einer Eichung mit einem NBS-Standard 949 war der Massendiskriminierungsfaktor zu 1,002/ME ermittelt worden. Die Bestimmung des Massenverhältnisses Pu-238/Pu-239 erfolgte durch  $\alpha$ -Spektrometrie.

#### C 2) Plutonium-238, $\alpha$ -spektrometrisch

Nach Abtrennung der Spaltprodukte, des Americiums und der übrigen Verunreinigungen durch Trennung am Anionenaustauscher oder mittels Thenoyltrifluorazeton-Extraktion aus 1 n  $\text{HNO}_3$ , werden ca. 1 µg des Plutoniums aus  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -haltiger, schwach salzsaurer Lösung auf ein Platinplättchen elektrodeponiert. Nach kurzem Erhitzen in der offenen

Flamme werden die Spektren des Plutoniums auf dem Plättchen mit einem Oberflächensperrschichtzähler aufgenommen. Aus diesen Spektren werden die Aktivitätsverhältnisse  $A_{\text{Pu-238}}$  zu  $A(\text{Pu-239} + \text{Pu-240})$  errechnet, worauf unter Verwendung des aus der massenspektrometrischen Bestimmung bekannten Pu-239/Pu-240-Verhältnisse das Pu-238/Pu-239-Verhältnis errechnet werden kann. Aus den so ermittelten Pu-238/Pu-239-Verhältnissen und den durch Massenspektrometrie ermittelten Pu-240/Pu-239, Pu-241/Pu-239 und Pu-242/Pu-239-Verhältnissen wird die Isotopenzusammensetzung errechnet.

### C 3) Uran, massenspektrometrisch

Nach Abtrennung der Verunreinigungen durch eine Methylisobutylketon-Extraktion als salzsaurer Lösung und Rückextraktion mit verdünnter Salpetersäure werden ca. 1 µg Uran auf einem Rheniumbändchen eingetrocknet und in einem Thermionen-Massenspektrometer (MS 5, AEI) analysiert. Es werden die Massenverhältnisse U-234/U-238, U-235/U-238 und U-236/U-238 bestimmt und daraus die Isotopenzusammensetzung errechnet.

### D) Bestimmung der Am-241-Konzentrationen durch $\gamma$ -Spektrometrie

Nach Abtrennung des Plutoniums aus 8 n  $\text{HNO}_3$  am Anionenaustauscher, wird in einem Aliquot des Eluats das Am-241 durch  $\gamma$ -spektrometrischen Vergleich mit einem Am-241-Standard der IAEA, Wien, über die Linie bei 59,57 keV bestimmt.

### Literatur zu 6.1.2

1. Avenhaus R. et. al. KFK 1104, EUR 4570 e (1970)
2. Lindner L. und A.v.Baeckmann KFK 701, EUR 3714 d (1967)
3. Jones R.J. TID 7029 USAEC (1963) Methode 3.500
4. von Baeckmann A., Safeguards Techniques vol.II, 45 (1970) IAEA Wien
5. Jones R.J. TID 7029 USAEC (1963) Methode 3.401
6. dito Methode 4.500
7. dito Methode 4.400
8. dito Methode 2.500

## 6.2 Entwicklungen direkter Verfahren

### 6.2.1 Automatisierung der massenspektrometrischen Isotopenverdünnungsanalyse

M.Wilhelmi, W.Beyrich, F.Gérin, L.Koch, M.Romkowski und H.A.Tasman

Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe und  
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

#### 6.2.1.1 Einleitung

Für die Bestimmung von Uran und Plutonium in Kernbrennstoffen werden massenspektrometrische Messungen kombiniert mit Isotopenverdünnungsanalyse seit Jahren angewendet. Dieses Verfahren gestattet, sowohl die Uran- und Plutoniumkonzentrationen wie auch die Isotopenzusammensetzung quantitativ zu bestimmen.

Für die instrumentelle Spaltstoffflußkontrolle soll die massenspektrometrische Isotopenverdünnungsanalyse (IVA) automatisiert werden (1). Vorteile eines automatischen Prozeßablaufs sind der geringe Personalbedarf, die Verfälschungssicherheit der Analyse, eine verbesserte Objektivität der Analyseergebnisse, d.h. individuelle Fehler werden ausgeschaltet, und die wesentliche bessere Ausnutzung der Anlage (z.Zt. werden im 9h-Betrieb 2-3 Proben täglich gemessen, Ziel sind 48 Proben täglich im 24 h-Betrieb).

Durch die Automatisierung des Prozesses wird es ferner möglich, der Kontrollinstanz lediglich die benötigten Analysendaten zur Verfügung stellen zu können, ohne Material als Probe abgeben zu müssen. Das hat den Vorteil, daß andere Daten, wie Reaktor- und Brennelementauslegung oder Reaktorbetriebsdaten, die aus den Proben gewonnen werden können, nicht offenbart werden. Durch den geringen Personalbedarf wird außerdem eine unbefugte Weitergabe von Informationen weitgehend vermieden.

Die einzelnen Schritte, die aus Probenahme, chemischer Aufbereitung, Massenspektrometrie und Datenverarbeitung bestehen, werden unabhängig voneinander automatisiert, wobei Erfahrungen genutzt werden, die im

Laufe mehrerer Jahre bei der manuellen Verarbeitung und Messung mehrerer tausend Proben in unserem Institut gewonnen wurden. Dieser Bericht beschreibt Untersuchungen, Planungsarbeiten und die Ausarbeitung der Konzepte die bis Ende 1970 durchgeführt wurden. Einen Überblick über den Stand der Arbeiten zu diesem Zeitpunkt wird in Abschnitt 6 gegeben. Die bei der automatisch arbeitenden massenspektrometrischen IVA ablaufenden Prozesse sind in Abb.1 wiedergegeben.

#### 6.2.1.2 Die Probenvorbereitung

In der automatisch arbeitenden Probenahme (APN) soll die hochaktive Originallösung, wie bei manueller Verarbeitung, verdünnt und aus dieser Verdünnung, die für massenspektrometrische Messungen benötigte Probemenge abgewogen werden.

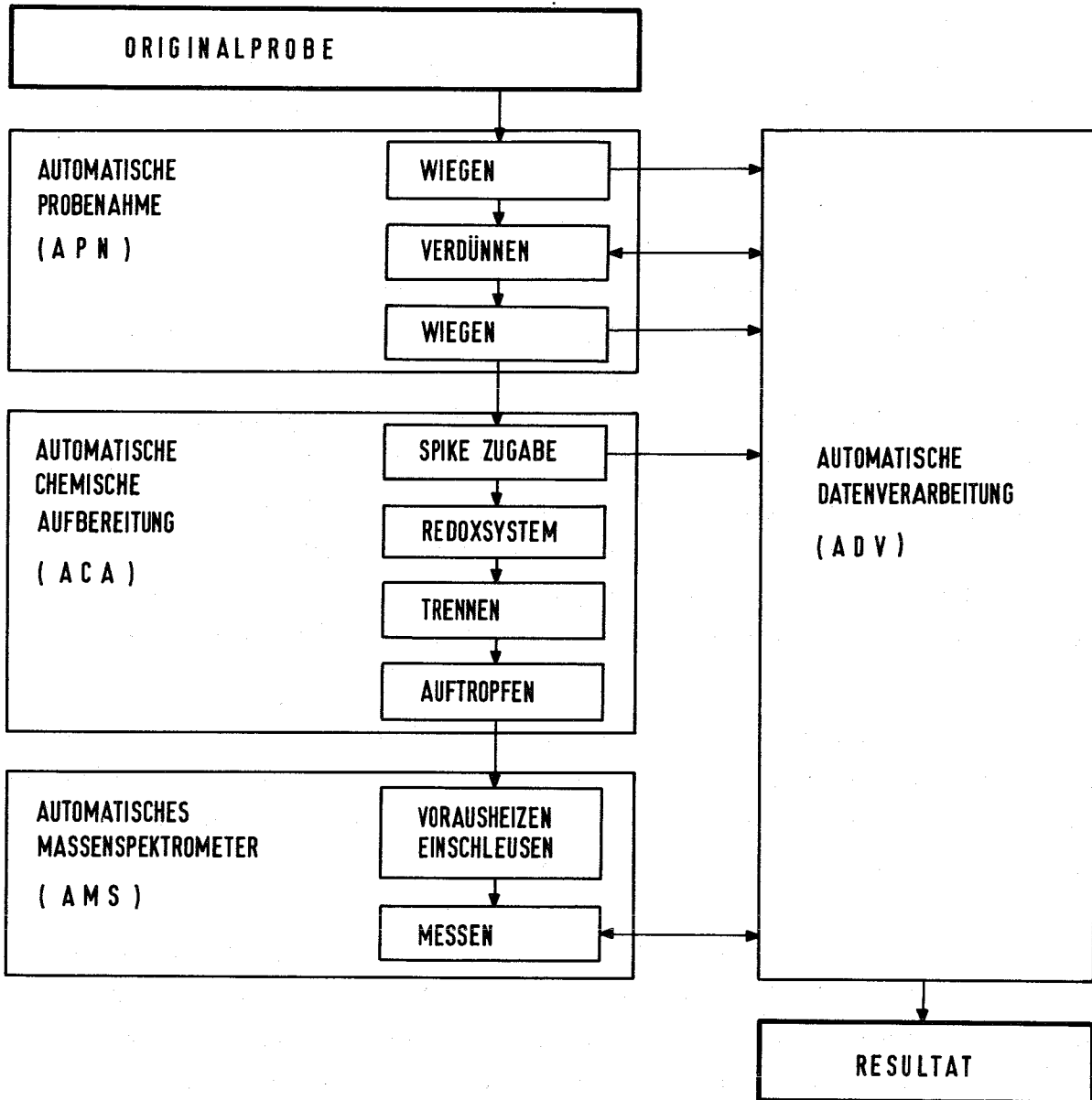
Da bei der chemischen Aufarbeitung der Proben eine Ausbeute von ca. 25 % des Plutoniums erzielt, für massenspektrometrische Messungen aber ca.  $5 \times 10^{-7}$  g Plutonium in jeder Probe benötigt wird, sollten  $2 \times 10^{-6}$  g Pu in jeder die APN verlassenden Probe enthalten sein.

1 ml der Originalprobe und entsprechend ihrem Plutoniumgehalt 50 bis 1000 ml 8 M Salpetersäure werden möglichst genau gewogen und vermischt. Für Parallelbestimmungen werden aus jeder Originallösung zwei Verdünnungen hergestellt, aus jeder Verdünnung für die IVA wiederum zwei Aliquote von ca. 1 ml gewogen. Probe, Verdünnungsmittel und verdünnte Probe werden auf jeweils  $\pm 0,1$  % genau bestimmt, um den hohen Anforderungen an die Analysengenauigkeiten zu entsprechen.

Diese Lösungen werden entweder sofort weiter verarbeitet oder, falls ein längerer Transport oder Lagerung erforderlich, eingedampft und staubdicht verschlossen. Als Wäge- und Transportgefäße sollen Aluminiumbehälter dienen, die im nachfolgenden Prozeß vor der Probenaufbereitung gemeinsam mit der eingedampften Probe aufgelöst werden können. Dadurch vermeidet man die bei der Aufbewahrung von Proben beobachteten Störungen, wie Radiolyse, Polymerisation, u.ä.

In der automatisch arbeitenden chemischen Aufbereitung (ACA) sollen die Proben mit dem für die IVA benötigten Indikator (in der Regel U-233 und Pu-242) gemischt und Uran und Plutonium an Anionenaustauscher aus der Brennstofflösung abgetrennt werden.





6.2.1.

**ABB. 1** SCHEMA DER AUTOMATISCHEN MASSENSPEKTROMETRISCHEN ISOTOPEN - VERDÜNNUNGSANALYSE

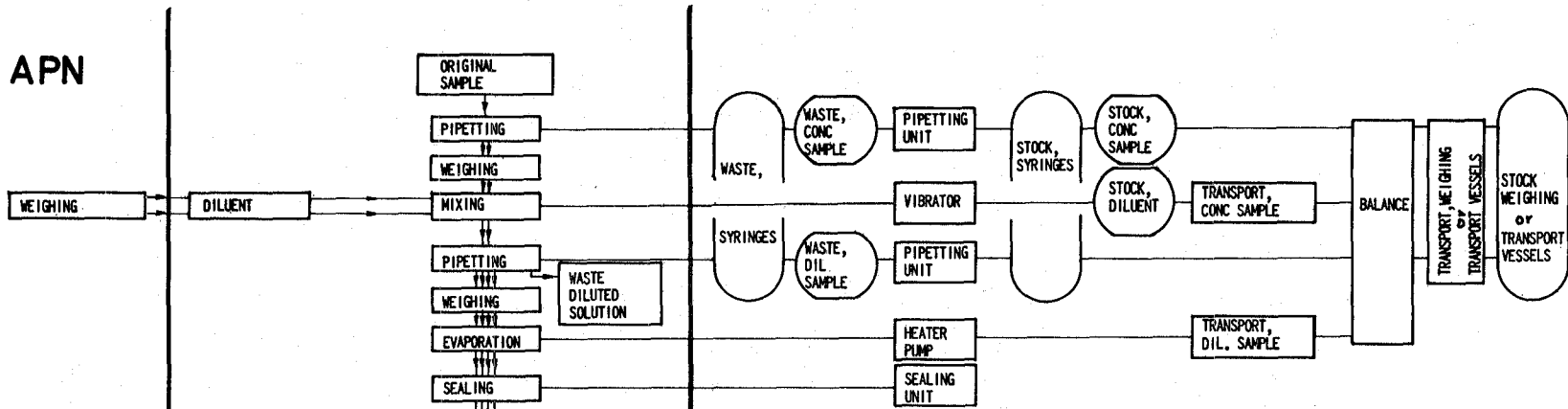
Von den in der APN aus jeder verdünnten Lösung entnommenen 2 Proben wird für die IVA jeweils eine mit Indikator versetzt. Die Indikatorlösung wird zuvor analog der Proben in Aluminiumkapseln auf  $\pm 0,1 \%$  genau eingewogen, eingedampft und verschlossen. Alle Proben, mit und ohne Indikator durchlaufen als Parallelbestimmungen den gesamten Aufbereitungsprozess.

Um Probe, Indikator und die Behälter aufzulösen, werden ca. 25 ml mit Quecksilbernitrat versetzte 8 M Salpetersäure benötigt. Zur homogenen Vermischung der Isotope werden die salpetersauren Lösungen zunächst mit Hydroxylamin bei  $60^{\circ}\text{C}$  reduziert und anschließend bei Raumtemperatur mit Natriumnitrit oxydiert. Danach wird das Uran und Plutonium an Anionenaustauscherharz adsorbiert, von der Lösung abfiltriert und Verunreinigungen sowie ein Uranüberschuß mit maximal 10 ml 8 M Salpetersäure aus dem Harz ausgewaschen. Mit 3 bis 5 ml 0,35 M Salpetersäure wird das restliche Uran und Plutonium vom Harz eluiert.

Zur Einstellung einer Konzentration von  $10^{-6}$  g/ml und bestimmter Acidität wird das Eluat zur Trockne eingedampft und in ca. 0,1 ml 1 M Salpetersäure wieder aufgelöst. Dieser Tropfen wird auf ein Probenträgerbändchen des Massenspektrometers aufgebracht.

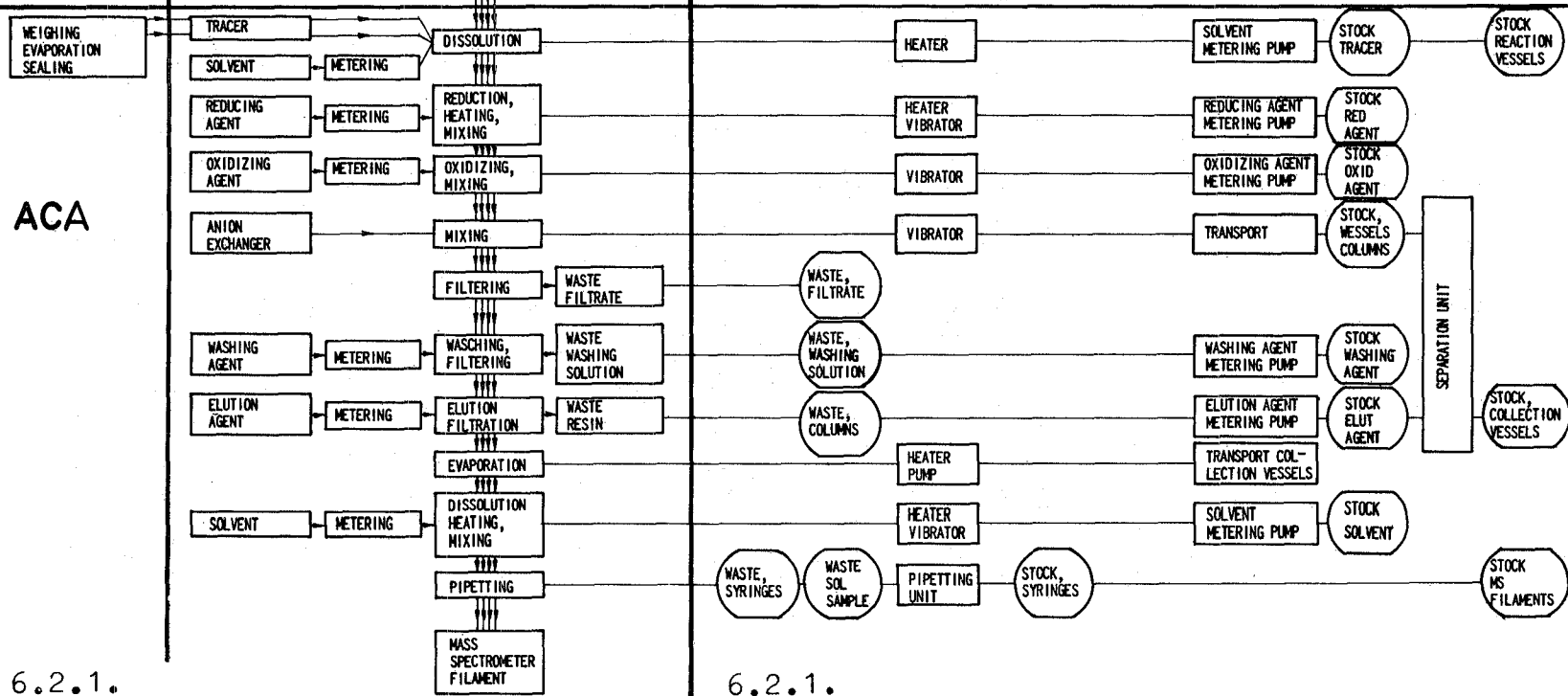
Die Prozesse, die in der APN und ACA ablaufen sollen, wurden untersucht und in ca. 400 Bewegungsabläufe unterteilt. Dabei zeigte sich, daß wenige Typen verschiedener Bauelemente, jeweils mehrfach eingebaut, genügen, um alle benötigten Operationen auszuführen. Das Konzept sieht vor, daß verschiedene Drehtische jeweils reichlich einen Tagesverbrauch an Wegwerfteilen wie Wägegefäße, Spritzen, Fläschchen etc. fassen. Diese werden auf engstem Raum zusammengefaßt, d.h. zum Beispiel spiralförmig angeordnet. Die Drehtische befördern die Wegwerfteile durch schrittweise Bewegungen an eine bestimmte Arbeitsposition. Greifer dienen zum Transport der Wägegefäße und Spritzen. Sie müssen Bewegungen sowohl in vertikaler wie in horizontaler Richtung ausführen. Die Endstellung dieser Bewegungen wird genau vorgegeben. Für die Zugabe von Lösungs- und Reaktionsmitteln werden Dosierpumpen verwendet. Zum Abwägen der Proben dient eine automatisch gesteuerte Analysenwaage mit digitaler Datenausgabe. Sie ist mit einer schwenkbaren Gefäßabhebevorrichtung ausgestattet.

APN



WEIGHING  
EVAPORATION  
SEALING

ACA



6.2.1.

Fig.2a. Flowsheet of Chemical Processing

6.2.1.

Fig. 2b. List of Components Used in the Process Steps.

Ein Fließschema mit den einzelnen Prozeßschritten zeigt Abb. 2a und die erforderlichen Bauelemente Abb. 2b.

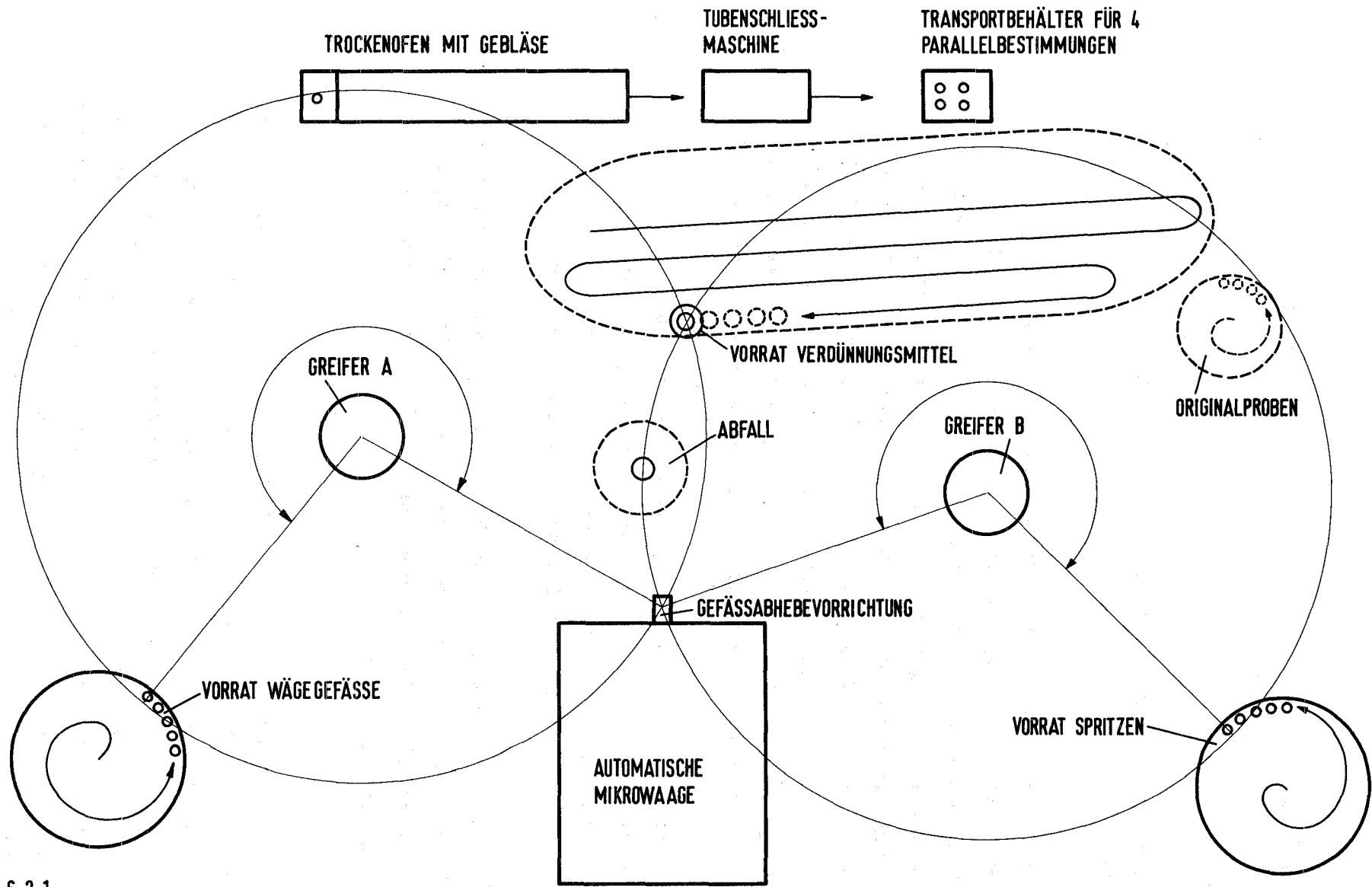
#### 6.2.1.2.1 Beschreibung der geplanten automatisch arbeitenden Probenahme (APN)

Eine Skizze der Anlage zeigt Abb. 3

Ein Greifer A entnimmt einem Vorratslager (Drehtisch) ein ca. 2 ml fassendes Aluminium-Wägegefäß und stellt es auf die herausgeklappte Abhebevorrichtung der Waage. Das Wägegefäß wird auf die Waagschale gebracht und gewogen. Die Gewichtsangabe wird in den angeschlossenen Prozeßrechner eingespeist.

Einem zweiten Greifer B, der mit einem hydraulisch arbeitenden Kolben von etwa 1,5 ml Hubraum ausgestattet ist, wird aus einem anderen Vorratslager der mit einer Nadel versehene Zylinder einer Einwegspritze fest aufgedrückt. Greifer B bringt die Spritze über eine in der Bodenplatte der Box befindliche kleine Öffnung, unter der sich das Fläschchen mit der Originalprobe befindet. Transport und Aufbewahrung der Originalproben außerhalb der Arbeitsbox sollen eine Kontamination vermeiden helfen. Greifer B senkt sich und drückt die Nadel durch die Gummikappe des Probefläschchens. Ca. 1 ml der Originalprobe werden in die Spritze hochgesogen. Danach hebt sich Greifer B und transportiert die in der Spritze befindliche Probe bis zu einem Punkt über dem auf der Abhebevorrichtung befindlichen Wägegefäß. Um Abtropfen der hochaktiven Lösung zu vermeiden, wird die Ansaugung während des Transports in sehr geringem Umfang fortgesetzt. Die Probe wird in das Gefäß eingefüllt. Dabei durchstößt die Nadel einen über dem Gefäß laufenden Filterpapierstreifen, der evtl. an der Nadelspitze haftende Tropfen aufsaugt. Anschließend stößt der Greifer B die Spritze mit der Nadel in ein Abfalloch ab. Die Abhebevorrichtung bringt das Wägegefäß mit der Probe auf die Waagschale. Die Gewichtsangabe, jetzt Bruttogewicht von Wägegefäß und Probemenge, wird wieder in den Prozeßrechner eingespeist. Danach klappt die Abhebevorrichtung wieder heraus.

Greifer A hebt das Wägegefäß auf und läßt es in die unter einer Öffnung in der Bodenplatte befindliche Flasche mit dem abgewogenen



6.2.1.

ABB.3 SCHEMA DER AUTOMATISCH ARBEITENDEN PROBENNAHME A P N

(---- Teile befinden sich unterhalb der Bodenplatte )

Verdünnungsmittel fallen. Diese Flasche steht auf einem Vibrator, so daß konzentrierte Probe und Verdünnungsmittel gut durchmischt werden.

Dieser Prozeß wird wiederholt und eine zweite Verdünnung hergestellt.

Anschließend wird der gesamte Vorgang nochmals wiederholt, nur daß jetzt nicht die Originalprobe, sondern die verdünnten Proben entnommen und gewogen werden. Aus jeder Verdünnung werden zwei Parallelproben abgewogen. Die Aluminium-Gefäße mit den verdünnten, abgewogenen Proben werden von Greifer A nacheinander auf ein Transportband gesetzt, auf dem die Gefäße zum Eindampfen der Proben durch einen mit einem Gebläse ausgestatteten Ofen laufen. Am Ofenausgang werden die Wägegefäße, die nun die völlig eingetrockneten Proben enthalten, nacheinander mit einer Tubenschließmaschine verschlossen.

Die aus jeder Originalprobe hergestellten 4 Parallelproben werden für den Transport zur Aufarbeitungsanlage gemeinsam in ein Kästchen gesetzt, dem die Lochkarten mit den Daten, wie Identifizierung der Proben und Gewichtsangaben beigelegt werden.

Die gesamte Anlage wird in einer Box installiert. Vorratslager und Transportweg für die Fläschchen mit den Originalproben sowie die ebenfalls unterhalb der Box angebrachten Abfallbehälter werden außerdem mit Blei abgeschirmt.

Die Vorratsteller für Spritzen, Wägegefäße, Verdünnungsmittel etc. umfassen jeweils einen Tagesbedarf (+ 20 % als Sicherheit) und werden täglich von Hand aufgefüllt. Aus preislichen Erwägungen soll die Anlage durch festprogrammierte Hardware gesteuert werden. Es wird eine Ablaufsteuerung gewählt, da Zeitsteuerung für eine so komplizierte Anlage ungünstig ist. Der Antrieb erfolgt hydraulisch oder hydropneumatisch, da befürchtet werden muß, daß Elektromotoren in der aggressiven Salpetersäure-Atmosphäre auf die Dauer nicht zuverlässig arbeiten.

Für Konstruktion und Bau dieser Anlage wurden Angebote von Industriefirmen eingeholt. Verschiedene Waagen wurden getestet und eine Mettler-Waage Typ H20E Spezial mit Digital Voltmeter angeschafft. Dieser Waage wurde eine Gefäßabhebevorrichtung eingebaut.

Für das Verschließen der Aluminiumgefäße wurde eine Tubenschließmaschine Typ 08.1 der Fa. Wundt beschafft und getestet.

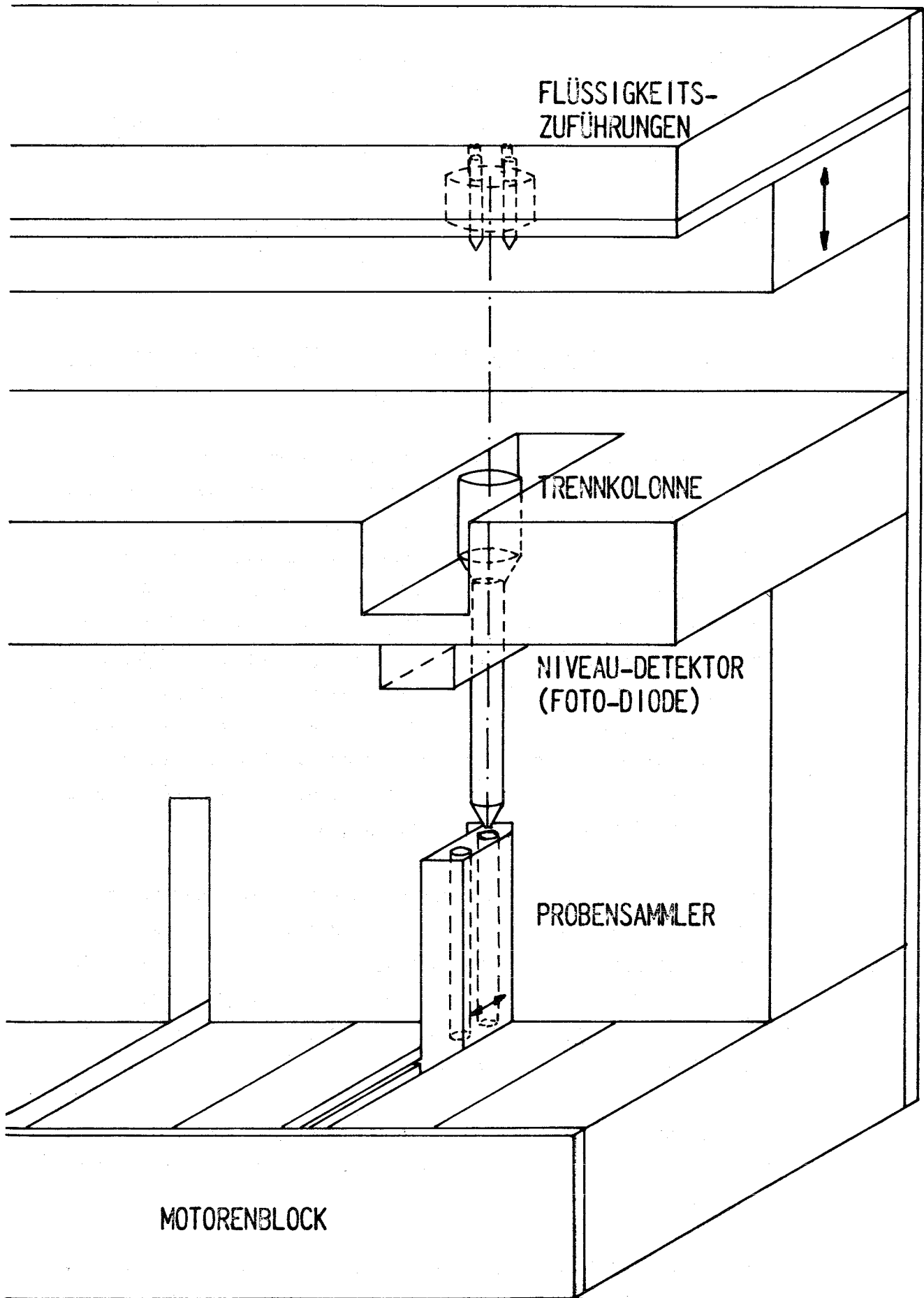
#### 6.2.1.2.2 Beschreibung der geplanten automatisch arbeitenden chemischen Aufbereitung der Proben (ACA)

Auf einem mit einem Vibrator fest verbundenen Heizblock werden vier für die Verarbeitung der vier Parallelbestimmungen einer Probe vorgesehene Reaktionsgefäße gestellt. In das 1. Reaktionsgefäß wird eine Kapsel mit Probe aus der 1. Verdünnung und eine Kapsel mit Indikator, in das 3. Reaktionsgefäß eine Kapsel mit Probe aus der 2. Verdünnung und eine Kapsel mit Indikator gegeben. In das 2. und 4. Reaktionsgefäß kommen jeweils nur die Kapseln mit den Parallelproben aus den beiden Verdünnungen. Aus einer Dosierpumpe laufen über einen Vierwegehahn in jedes Reaktionsgefäß tropfenweise 25 ml mit Quecksilbernitrat versetzte Salpetersäure. Bis zum Einsetzen der Reaktion wird auf ca. 60°C aufgewärmt. Um eine zu heftige Reaktion zu vermeiden, schaltet die Heizung danach ab.

Nach 30 Minuten ist der Lösevorgang beendet, die Heizung und der Vibrator werden eingeschaltet. Aus einer zweiten Dosierpumpe wird über einen Vierwegehahn das Reduktionsmittel zugesetzt, die Heizung wieder ausgeschaltet und aus einer weiteren Dosierpumpe wiederum über einen Vierwegehahn Oxydationsmittel zugegeben. Diese Prozeßschritte laufen zeitgesteuert ab.

Für die nachfolgende Abtrennung des Urans und Plutoniums am Anionenaustauscher aus der Lösung sind die Planungen noch nicht abgeschlossen.

Die Trennung erfolgt z.Zt. noch in Kolonnen. Hierfür wurde eine automatisch arbeitende Trennanlage konstruiert und befindet sich im Bau (s. Abb. 4).



6.2.1.

ABB. 4 SCHEMA DER AUTOMATISCH ARBEITENDEN TRENNANLAGE



In ein die vier Parallelproben fassendes Gestell werden die mit Austauscherharz gefüllten Trennsäulen gesetzt. Die Probenlösungen werden in die Kolonnen gegossen. An jeder Kolonne wird etwa 1 cm über dem Füllstand des Harzes eine Fotodiode angebracht, die den Pegelstand der Flüssigkeit über dem Austauscher anzeigt. Sie gibt das Signal zum Nachfüllen.

Aus 2 Dosierpumpen werden über Vierwegehähne die Spülflüssigkeiten in die Kolonnen gegeben. Auf vier Schienen rücken je fünf Auffanggefäße vor, deren Vorschub durch die Anzahl der Nachfüllungen geregelt wird. In den letzten Gefäßen werden die U-Pu-Fraktionen aufgefangen. Die Kolonnen und alle anderen Fraktionssammler werden in den Abfall gegeben.

Zur Vereinfachung des Prozesses ist die Anwendung eines Verfahrens geplant, bei dem das Harz in das Reaktionsgefäß zu der Lösung gegeben und mit dieser vermischt wird und nicht die Lösung auf eine Kolonne. Das Reaktionsgefäß wird am Boden mit einem Auslauf versehen, dessen Spitze nach dem Mischen abgebrochen wird, so daß die Lösung vom Harz ablaufen und anschließend Uran und Plutonium mit Spülflüssigkeit vom Harz gewaschen werden kann.

Für die Konzeption dieses Verfahrens sind noch einige experimentelle Untersuchungen notwendig, da die Dichte der Lösung durch das Aluminiumnitrat so hoch ist, daß das Harz an der Oberfläche schwimmt. Es ist zu untersuchen, ob eine gute Trennung auch dann erreicht wird, wenn man die Lösung soweit verdünnt, bis das Harz sich in dem Reaktionsgefäß unten absetzt.

Die Gefäße mit den U-Pu-Lösungen werden nacheinander durch einen mit Gebläse ausgestatteten Ofen geführt und die Proben zur Trockne eingedampft. Nach dem Verlassen des Ofens bleiben die Gefäße mit den eingetrockneten Proben auf einem vibrierenden Heizblock. Aus einer Dosierpumpe wird über einen Vierwegehahn in jede Probe ca. 0,1 ml 1 M Salpetersäure getropft. Mit Mikropipetten werden die aufgelösten Proben auf vier in einer Heizschiene genau einjustierte Verdampferbändchen der Probenträger getropft. Die Heizschiene transportiert die Probenträger zum Hochvakuum-Schleusensystem.

### 6.2.1.3 Das Hochvakuum-Schleusensystem

Das Hochvakuum-Schleusensystem soll zum Vorausheizen der Proben und zum Einschleusen der Bändchen in die Ionenquellen des Massenspektrometers dienen. Hierzu wurde ein Konzept ausgearbeitet, Angebote eingeholt und das System bestellt. Folgende Beschreibung des Hochvakuum-Schleusensystems zum Vorausheizen und Einbringen der probebeschickten Bändcheneinheiten in die Thermionenquelle des Massenspektrometers dient als Grundlage für den Aufbau der Anlage:

#### 6.2.1.3.1 Die Schleusenammern

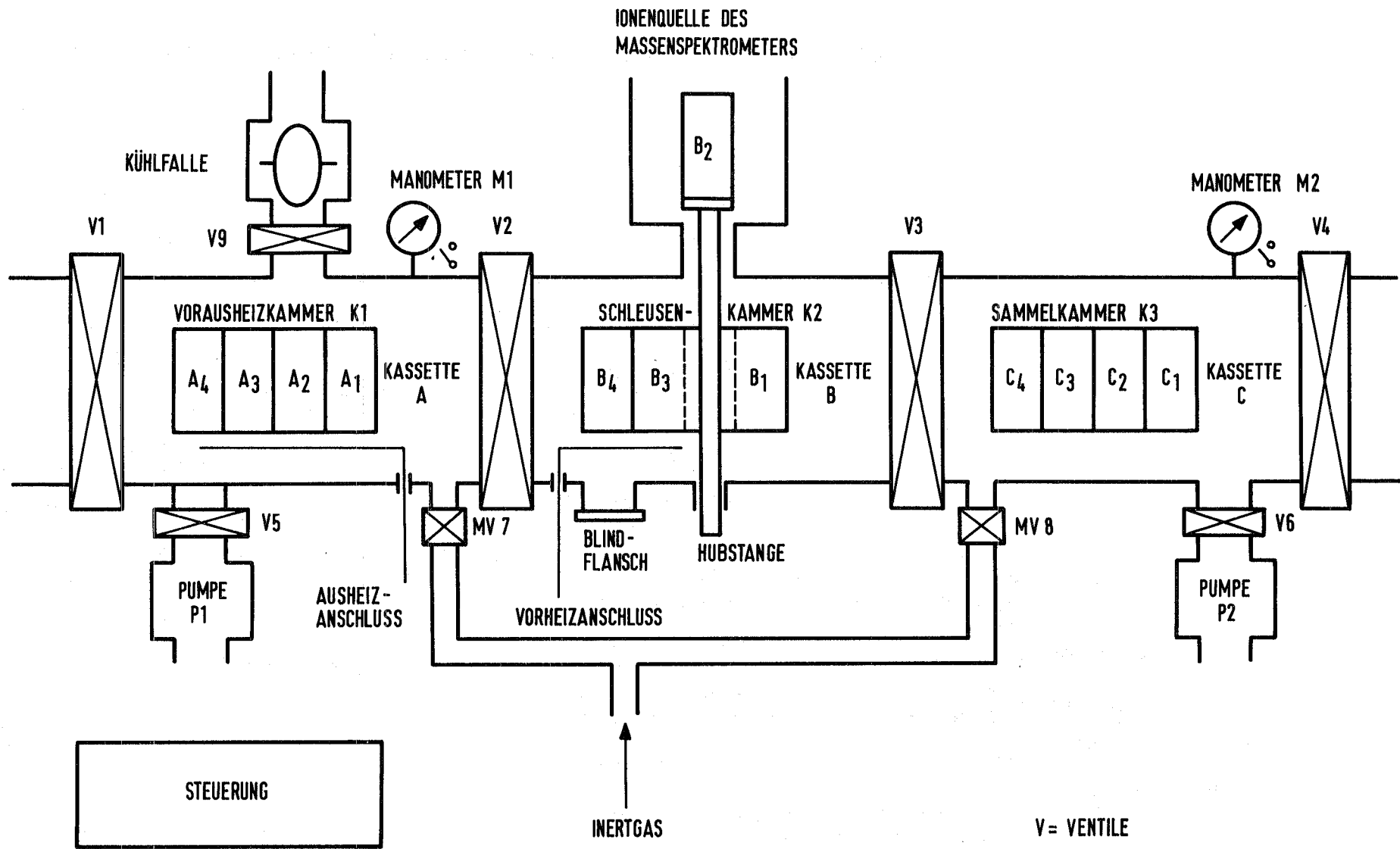
Das Schleusensystem besteht aus drei linear angeordneten, durch Ventile voneinander getrennten Hochvakuum-Kammern und ist über die mittlere, die Schleusenammer, mit der Thermionenquelle des Massenspektrometers verbunden. s. Abb. 5.

Während die 1., die Vorheizkammer und die 3., die Sammelkammer zum Ein- und Ausschleusen der Kassetten belüftet und wieder evakuiert werden, wird die mittlere Kammer stets unter Hochvakuum ( $p \leq 10^{-6}$  Torr) gehalten. Vorheiz- und Sammelkammer sind mit Pumpen versehen. Die Schleusenammer wird über das während der Messung offene Ventil zur Sammelkammer abgepumpt. Ein Flansch zum Anschluß einer weiteren Pumpe ist an der Schleusenammer vorgesehen. Zum Auffangen der in der Vorheizkammer anfallenden Verunreinigungen, ist diese über ein automatisch arbeitendes Ventil mit einem Kühlfinger versehen. Zum Reinigen kann das Gesamtsystem im Bedarfsfall, ausgeheizt werden.

#### 6.2.1.3.2 Ausheizen der Proben und Messen

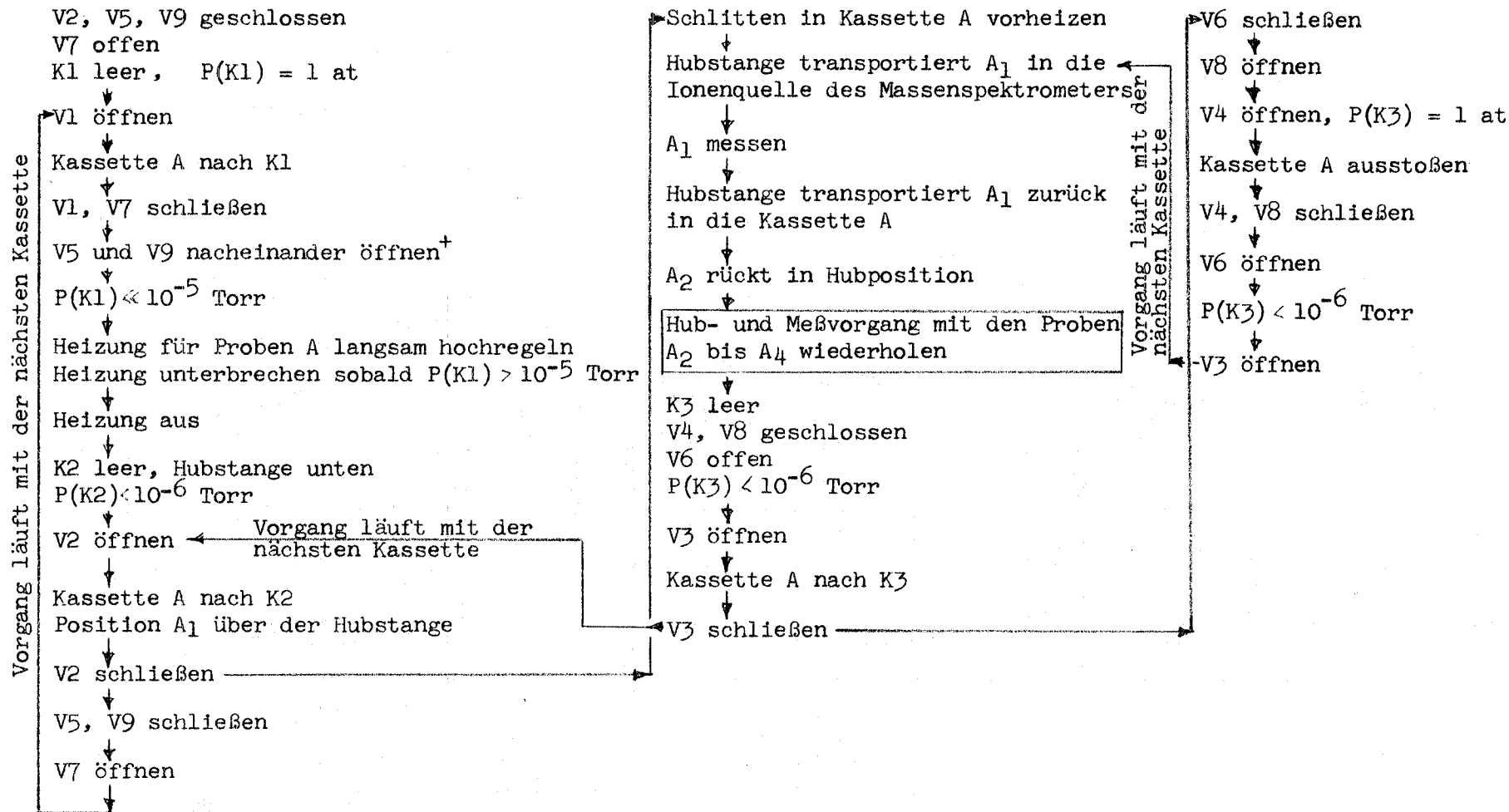
Die Probenträger, auf deren Verdampferbändchen die Proben aufgetragen sind, verlassen die ACA und werden von der Heizschiene genommen und in Schlitten gesetzt. Die z.Zt. im Handbetrieb verwendeten Schlitten sind für den automatischen Betrieb ungeeignet und werden umkonstruiert.

Jeweils vier Schlitten, die die vier Parallelproben enthalten, werden



-125-

6.2.1.  
**ABB. 5 HOCHVAKUUMSCHLEUSENSYSTEM**



6.2.1.

Abb.6:

FLIESSBILD DES ARBEITSABLAUFS IM AUTOMATISCHEN HOCHVAKUUM-SCHLEUSENSYSTEM

zur gemeinsamen Behandlung in einer Kassette zusammengefaßt. Um Crosscontaminationen zu vermeiden, werden in der Kassette zwischen den einzelnen Probenträgern Trennwände vorgesehen.

Eine gefüllte Kassette wird zunächst von einer Vorratsposition, die sich im Handschuhkasten befindet, in die Vorheizkammer des Hochvakuum-schleusensystems befördert. Die Vorheizkammer wird evakuiert und die Bändchen in Abhängigkeit vom Druck, der  $10^{-5}$  Torr nicht überschreiten soll, langsam hochgeheizt. Die Verdampferbändchen werden bis je ca. 1 A, die Ionisierungsbändchen bis je ca. 6 A bei einem Enddruck  $\leq 10^{-6}$  Torr ausgeheizt.

Der Ausheizvorgang dauert insgesamt nicht länger als ca. 1,5 bis 2 Stunden.

Nach Beendigung der Vorausheizung wird die Kassette in die Schleusenkammer befördert. Damit die Schlitten bereits bei Beginn der Messungen im vorgeheizten Zustand vorliegen, werden die in der Schleusenkammer befindlichen Schlitten nacheinander auf die empirisch zu bestimmende Betriebstemperatur vorgeheizt.

Zur massenspektrometrischen Messung werden die einzelnen Schlitten mit den Probenträgern mittels einer Hubstange zeitlich nacheinander in die Thermionenquelle des Massenspektrometers befördert und dort genau positioniert. Die Hubstange ist gegen das Potential der Ionenquelle (3KV) gut isoliert. Nach Beendigung der Messung wird der Schlitten wieder in die Kassette zurückgeführt.

Wenn alle Proben gemessen sind, wird die Kassette von der Schleusenkammer in die Sammelkammer befördert. Das Ventil zwischen Schleusen- und Sammelkammer wird geschlossen, die Sammelkammer belüftet und die Kassette in einen angeschlossenen Handschuhkasten ausgeschleust.

#### 6.2.1.3.3 Der zeitliche Ablauf

Die Messung der Proben in der Thermionenquelle wird durch den Prozeßrechner gesteuert. Die Meßdauer bestimmt den zeitlichen Ablauf aller Vorgänge im Hochvakuum-Schleusensystem. Die einzelnen Schritte des Prozesses werden auch in der Hochvakuum-Schleuse ablaufgesteuert. Mehrere Kassetten durchlaufen gleichzeitig das Hochvakuum-Schleusensystem, und zwar so, daß die zum Messen der Proben einer Kassette benötigte Zeit zum Ausheizen der Proben der nächsten Kassette genutzt wird. (Während des Aufheizens der zu messenden Schlitten in der Schleusenkammer, wird die bereits gemessene Kassette aus der Sammelkammer ausgeschleust und diese wieder evakuiert, sodaß bei Beginn der Messung das Ventil zwischen Sammel- und Schleusenkammer geöffnet werden kann). s. Abb. 6

Anhand eines als Leuchtschaltbild ausgebildeten Fließschemas können die im System ablaufenden Vorgänge kontrolliert werden.

#### 6.2.1.4 Das automatisch arbeitende Massenspektrometer (AMS)

6.2.1.4.1 Die Hardware zur Steuerung und Messung wurde bereits 1968 konzipiert und bestellt und in der Zwischenzeit von der Herstellerfirma gefertigt.

6.2.1.4.2 Für die Ausarbeitung einer Software zur Steuerung, Messung und Auswertung wurde für die Automatisierung unseres Massenspektrometers, der Ablauf einer massenspektrometrischen Messung untersucht. Die bei einer Uran/Plutonium-Messung aufeinander folgenden Schritte sind:

AUFHEIZUNG DES IONISIERUNGSBÄNDCHENS

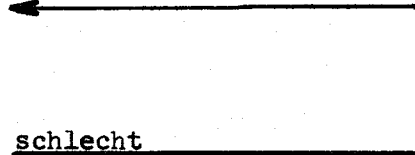
VORHEIZEN DES VERDAMPFERBÄNDCHENS

FOKUSSIEREN AUF DIE MASSE 187 (RHENIUM)

AUFHEIZEN DES VERDAMPFERBÄNDCHENS

FOKUSSIEREN AUF URAN

PRÜFEN DER INTENSITÄT UND STABILITÄT  
DES IONENSTROMS



schlecht

↓ gut

1. URANMESSUNG

HÖHER HEIZEN DES VERDAMPFERBÄNDCHENS

FOKUSSIEREN AUF PLUTONIUM

PRÜFEN DER INTENSITÄT UND STABILITÄT  
DES IONENSTROMS

gut

↓ schlecht

FOKUSSIEREN AUF URAN

PRÜFEN DER INTENSITÄT UND STABILITÄT  
DES IONENSTROMS

↓ gut

schlecht

2. URANMESSUNG

HÖHER HEIZEN DES VERDAMPFERBÄNDCHENS

schlecht

FOKUSSIEREN AUF PLUTONIUM

PRÜFEN DER INTENSITÄT UND STABILITÄT  
DES IONENSTROMS

↓ gut

1. PLUTONIUMMESSUNG

.  
. .  
. .  
. .

Das Verdampferbändchen wird höher geheizt und dabei geprüft, ob weitere Uran- und Plutonium-Messungen möglich sind. Sie werden ggf. wiederholt.

Jeder einzelne dieser Schritte beinhaltet eine Reihe von Steuerungsvorgängen, die in einem Fließschema im Anhang wiedergegeben sind. Mit Hilfe dieses Ablaufdiagramms soll ein Steuer- und Meßprogramm erarbeitet werden, das es gestattet, das Massenspektrometer vollautomatisch zu betreiben und die Isotopenhäufigkeitsanalysen mit mindestens der gleichen Genauigkeit zu messen, wie im manuellen Betrieb. Erfahrungswerte, die beim manuellen Betrieb zweier Massenspektrometer des gleichen Typs in unserem Institut gesammelt wurden, sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Angebote zur Ausarbeitung dieser Software wurden eingeholt und die Bestellung ausgearbeitet.

#### 6.2.1.5 Automatische Auswertung der massenspektrometrischen Messungen

Die manuelle Auswertung massenspektrometrischer Messungen durch Interpolation und Ausmessen der Schreibstreifen ist zeitraubend und mit vielen Fehlerquellen behaftet.

Bis zur Fertigstellung des automatisch arbeitenden Massenspektrometers wurde deshalb als Zwischenlösung ein Digitalvoltmeter 'DATAPRINT' beschafft, und hierfür im Europäischen Institut für Transurane ein Programm für die IBM 1130 geschrieben und erprobt.

Der Programmablauf ist in Abb. 7 wiedergegeben. Eine Programmbeschreibung wurde veröffentlicht (2).

Die Übereinstimmung  $M \% = \frac{a-d}{a} 100$  zwischen  $a =$  analog (manuell) und  $d =$  digital ausgewerteten Ergebnissen beträgt sowohl für Uran wie auch für Plutonium für die Isotopenverhältnisse R:

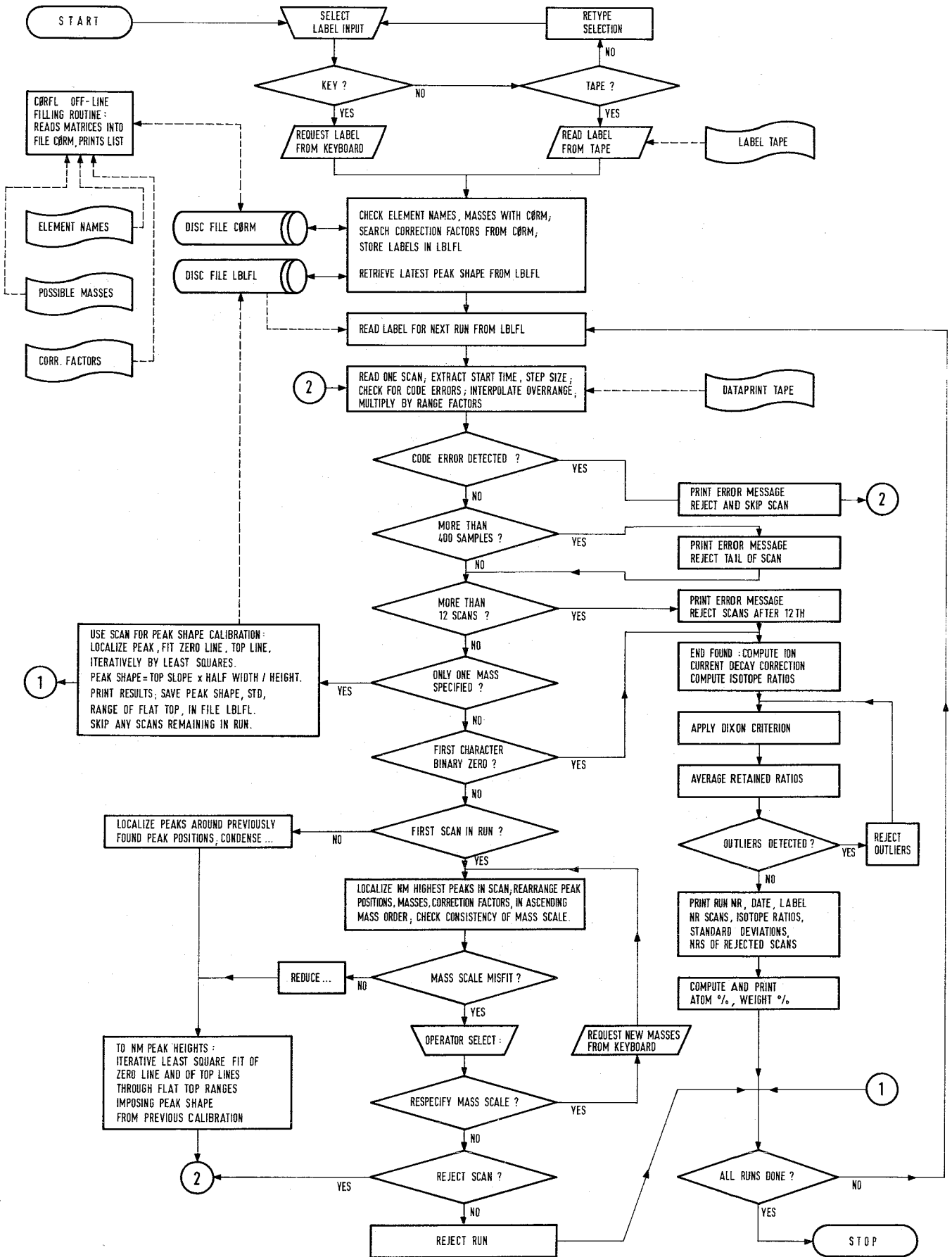
R	1 bis 0,1	0,1 bis 0,01	<0,01
$\bar{M}$	0,17	0,48	2,1

wobei 
$$M \% = \frac{\sum_{i=1}^n Mi \%}{n}$$

$M_i =$  das Verhältnis der  $i$ ten Messung

$n =$  Anzahl der Messungen





6.2.1.

ABB.7 FLOW CHART OF COMPUTER PROGRAM FOR DATA REDUCTION OF ISOTOPE RATIO MASS SPECTRA, RECORDED ON DATAPRINT TAPE

#### 6.2.1.6 Überblick über die bis Ende des Jahres 1970 durchgeführten Arbeiten

6.2.1.6.1 Die in Abschnitt 6.2.1.2.1 beschriebene automatisch arbeitende Probenahme wurde in ihren Einzelheiten untersucht, ein Konzept für den Aufbau der Anlage ausgearbeitet und Angebote eingeholt. Die automatisch arbeitende Waage und die Tubenschließmaschine wurden beschafft und getestet.

Für den Bau der in Abschnitt 6.2.1.2.2 beschriebenen automatisch arbeitenden Probenaufbereitung wurde ein Konzept ausgearbeitet. Untersuchungen zur Probenstabilisierung und für die Al-U-Pu-Trennung sind noch nicht abgeschlossen.

6.2.1.6.2 Die in dem in Abschnitt 6.2.1.3 beschriebenen Hochvakuum-Schleusensystem ablaufenden Vorgänge wurden untersucht und ein Konzept zum Bau des Systems ausgearbeitet. Angebote wurden eingeholt und die Anlage bestellt. Sie soll im April 1972 an das Massenspektrometer angebaut werden.

6.2.1.6.3 Mit dem Massenspektrometer Typ CH5 VARIAN-MAT wurden während des Berichtszeitraums ständig Messungen durchgeführt. Für das in Abschnitt 6.2.1.4 beschriebene automatisch arbeitende Massenspektrometer wurde die Hardware bereits im Jahre 1969 fertiggestellt. Für die Erstellung der Software wurde der Meßvorgang für Uran und Plutonium untersucht und ein Ablaufdiagramm ausgearbeitet. Angebote zur Ausarbeitung des Programms wurden eingeholt.

6.2.1.6.4 Das in Abschnitt 6.5 beschriebene Programm zur automatischen Auswertung der massenspektrometrischen Messungen konnte fertiggestellt werden. Tests und Vergleichsmessungen wurden durchgeführt.

#### Literatur zu 6.2.1.

1. Wilhelmi M. et. al. Safeguards Techniques vol.II, 165, IAEA, Vienna (1970)
2. Tasman H.A., EUR 4476e (1970)

Tab. 1 Übliche Genauigkeiten bei manuellen Messungen mit unseren Massenspektrometern Typ CH5 (VARIAN-MAT)

1. Folgende Proben wurden gemessen:

- a) Uran- und Plutonium-Mischungen, wobei 1-100 ng auf das Bändchen aufgetragen wurden und
- b) Neodym mit einer Probenmenge von 1-10 ng (1 ng =  $10^{-9}$ g).

2. Die Parameter der Ionenquellenjustierung waren so optimalisiert, daß eine Ionenausbeute von mindestens  $1-2 \times 10^{-4}$  amp/g U erreicht wurde.

3. Gemessen wurden die Isotopenverhältnisse:

- a)  $U_1 / U$  -238 (i = 233 bis 236)
- $Pu_1 / Pu$ -239 (i = 238 bis 242)
- $Nd_1 / Nd$ -148 (i = 140 bis 152)

4. Die Meßergebnisse erreichten folgende Genauigkeiten (1  $\sigma$  RSD) der Isotopenverhältnisse R :

R	1	0,1	0,01	0,001
$\sigma(\%)$	$\pm 0,05$	$\pm 0,1$	$\pm 0,5$	$\pm 5^+$

wobei  $\sigma = \sqrt{\frac{\sum 1(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$  ;  $n = 8$  Scans

$x_i$  = das Isotopenverhältnis des i-ten Scans

$$\bar{x} = \frac{\sum i \cdot x_i}{n}$$

5. Meßzeit

Die Verweilzeit einer Probe innerhalb der Ionenquelle zur Durchführung der für die geforderte Genauigkeit notwendigen Messungen betrug maximal 30 min.

---

+ ) Für Uran konnte dieser Wert leicht um eine Größenordnung unterboten werden.

Steuerungsprogramm  
für die Messung einer U, Pu - Probe

Symbole:

Operationen:



Entscheidungen:



Bezeichnungen:

Ausgangsstellungen:

$t$  : Zeit

$I_1 = 0$

$I_1$  : Heizstrom Ionisierungsb.

$I_2 = 0$

$I_2$  : -"- Verdampfer b.

$p = \text{"ein"}$

$p$  : Druckmessanz. (Penning)

$V = 0$

$V$  : Hochspannung Ionenquelle

$U = 0$

$U$  : -"- SEV

$RE = \text{"aus"}$

$RE$  : Registriereinrichtung

$H = 0$ , Spannungs-

$T1$  : Stellung Totalionenstrom

versorgung ein.

$SEV$  -"- Multiplier

$H$  : Magnetfeldstärke

$I_T$  : Ionenstrom am T1 gemessen

$I_S$  : -"- -"- SEV -"-

Anmerkung:

Die notwendigen Anpassungen der Empfindlichkeitsbereiche der Registriereinrichtung an den Ionenstrom, wurden in das Schema nicht mit aufgenommen.

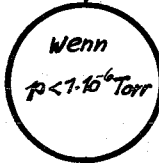
Programmteil  
Schritt Nr.

Einzelvorgang

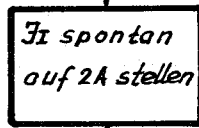
Bemerkungen

I. Voraufheizung Ionisierungsband

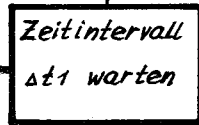
1



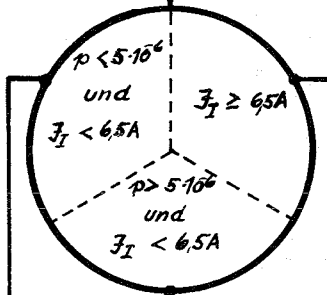
2



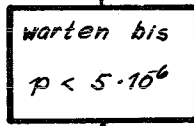
3



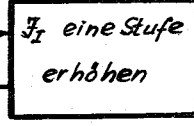
4



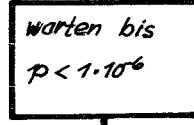
5



6



7



Abfangen des 1. Druckstosses nach Erhöhung von  $I_I$   $\Delta t_1 \approx 15 \text{ sec}$

Der Schwellwert von  $I_I$  (mit 6,5A angenommen) muss dem verwendeten Rheniumbändchen entsprechend vorgegeben werden.

b.

II. Voraufh. Verdampfer

-136-

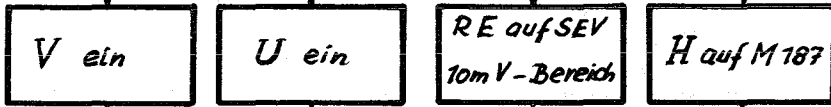


8 a,b

9

Abfangen des 1. Druckstosses nach Erhöhung von  $J_z$   
 $\Delta t_2 \approx 10 \text{ sec.}$

10 a,d

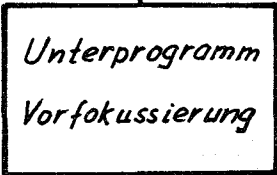


11

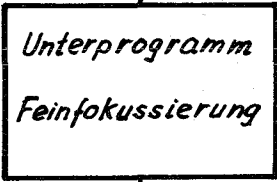


Zeitintervall zur Stabilisierung der Geräte  $\Delta t = 10 \text{ sec.}$

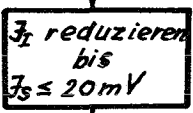
12



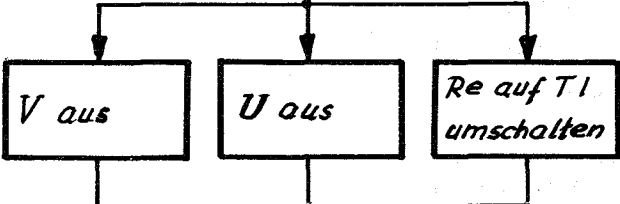
13



14



15 a-c



III. Fokussierung auf Rhenium

IV. Endaufheizung Verdampferband

-137-

16

17

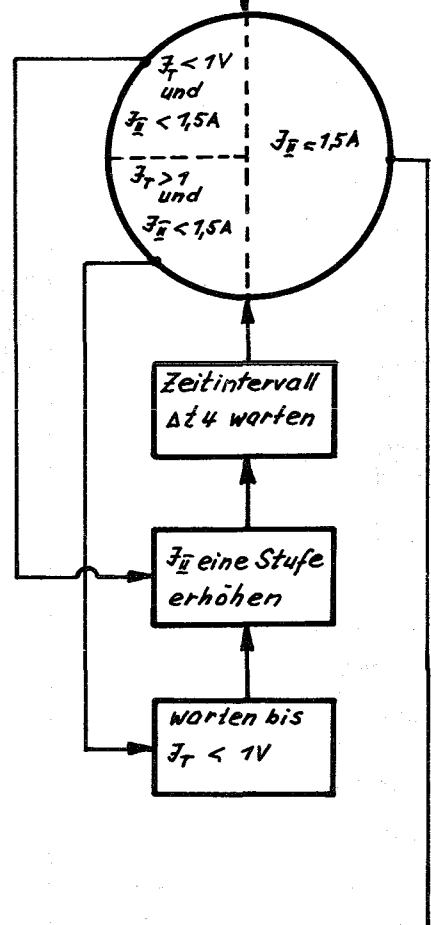
18

19

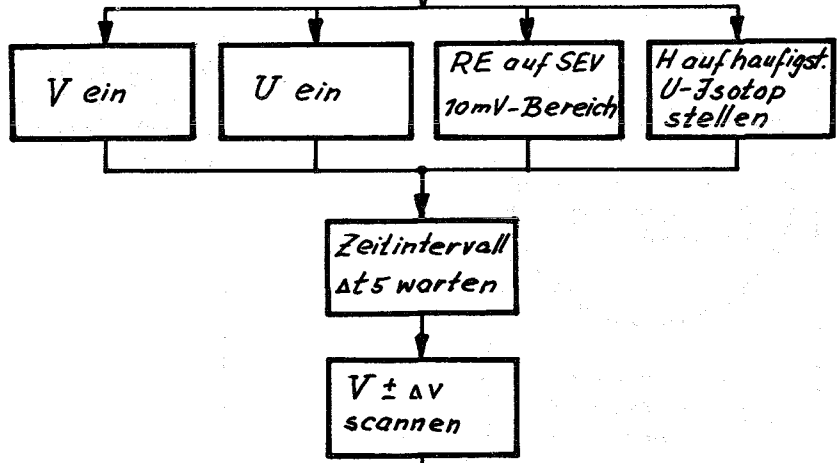
20  
a-d

21

22



$\Delta t 4 = 90 \text{ sec.}$



Häufigstes U-Isotop muß vorgegeben werden

Zeitintervall zur Stabilisierung der Geräte  $\Delta t 5 = 70 \text{ sec}$

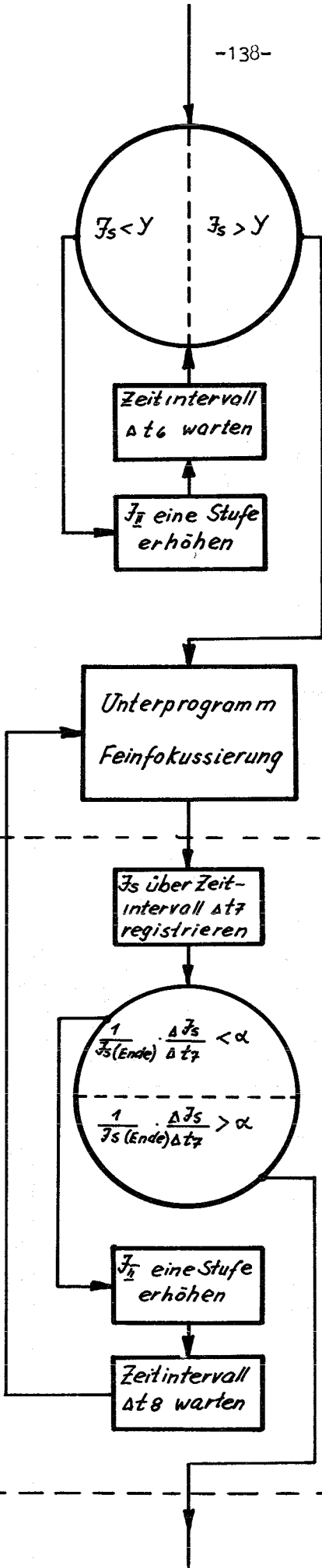
Spannungsintervall  $\Delta V$  empirisch festlegen

Uran

V. 1. Fokussierung auf

VI. Prüfung d. U-Ionenstromanstieges

23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30



Mindestwert  
 $J_s = Y = 1 \text{ mV}$

Zeitintervall  $\Delta t_6$  zum  
Abfangen des 1. Druck-  
stosses nach Erhöhung  
von  $J_h$ ;  $\Delta t_6 = 5 \text{ sec.}$

$\Delta t_7 = 10 \text{ sec.}$

Prüfung auf aus reichen-  
den Ionenstromanstieg  
 $\alpha$  muß festgelegt  
werden.

$\Delta t_8 = 30 \text{ sec.}$



37

RE auf TI  
umschalten

32

$f_T$  eine Stufe  
erhöhen

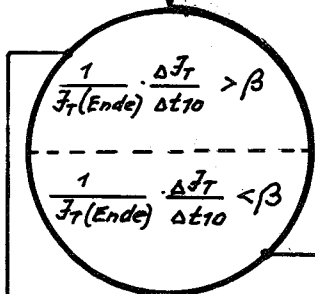
33

Zeitintervall  
 $\Delta t_9$  warten

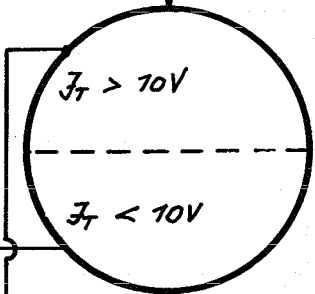
34

Verlauf v.  $f_T$  über  
Zeitintervall  
 $\Delta t_{10}$  registr.

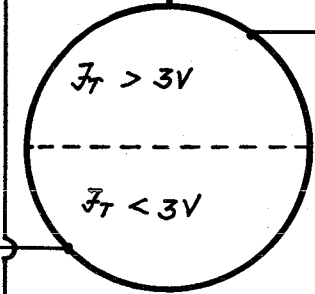
35



36



37



$\Delta t_9 = 90 \text{ sec.}$

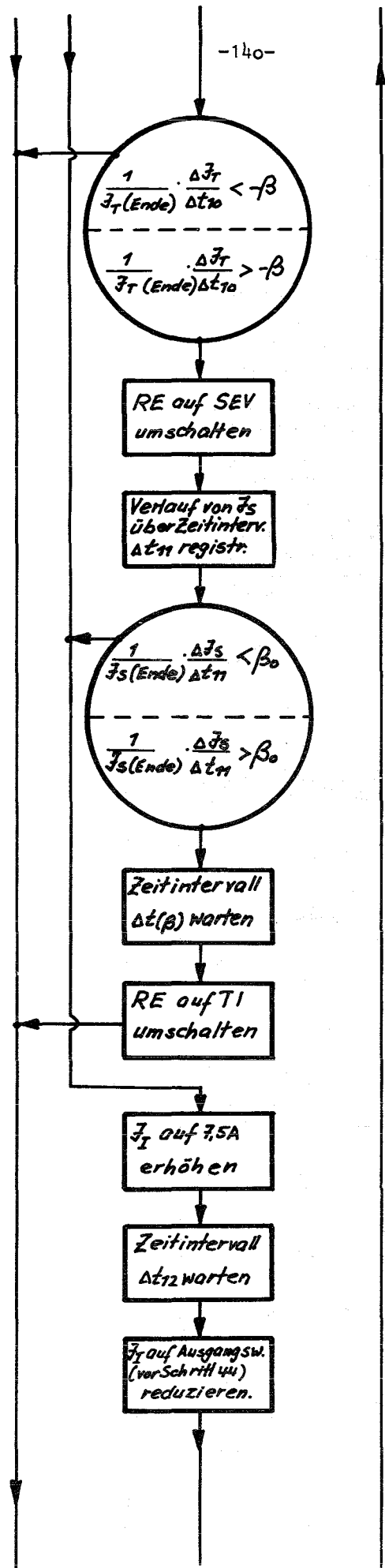
$\Delta t_{10} = 10 \text{ sec.}$

$\beta$  experimentell  
bestimmen.

VII. Prüfung der Abdampfung von Verunreinigungen

38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46

-140-



$\Delta t_{11} = 10 \text{ sec.}$

$\beta_0$  experimentell bestimmen

$\Delta t(\beta)$  experimentell bestimmen

$\Delta t_{12} \approx 90 \text{ sec.}$

VIII. Prüfung der U-Ionenstromkonstanz

-141-

47

48

49

50

51

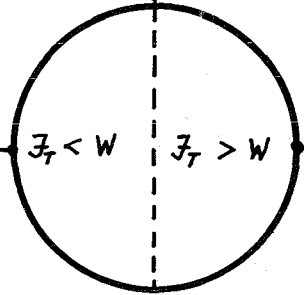
52

53

54

Zeitintervall  
 $\Delta t_{13}$  warten

RE auf T1  
umschalten



$\Delta t_{13} \approx 120 \text{ sec.}$

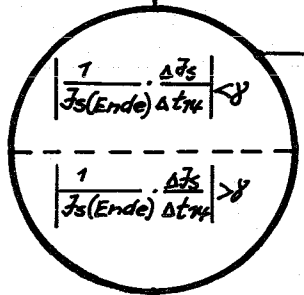
$W < 3V$

RE auf SEV  
umschalten

Unterprogramm  
Feinfokussierung

$J_s$  über  
Zeitintervall  
 $\Delta t_{14}$  registr.

$\Delta t_{14} = 10 \text{ sec.}$



$\delta$  experimentell  
bestimmen

Zeitintervall  
 $\Delta t_{15}$  warten

$\Delta t_{15} = 20 \text{ sec.}$

IX. Prüfung der U-Ionenstromintensität

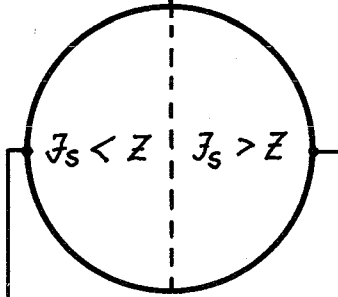
X. 1. U-Messung

-142-

Häufseltenstes  
interess. U-  
Isotop stellen

muß vorgegeben  
werden

$V \pm \Delta V$   
scannen



Grenzwert  $Z = 5mV$

$I_{II}$  eine Stufe  
erhöhen

Häufhäufigst.  
U-Isotop stellen

Häufigstes U-Isotop  
vorgeben

Unterprogramm  
Feinfokussierung

Scan-Geschw.  
einstellen

H. vor niedr.  
interess. U-  
Isotop stellen

Interessier.  
Massenbereich  
einstellen

Start Scan

10x

Scan Ende

55

56

57

58

59

60

61

62

63

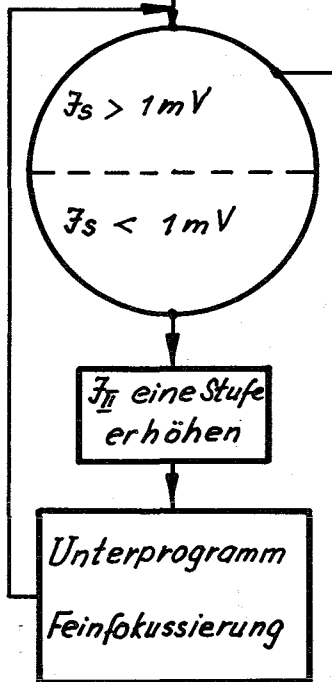
XI. Aufsuchen des Pu-Signal u. Fokussier. für Pu-Messung

Häufigstes U-Isotop vorgeben

H auf häufigst.  
U-Isotop stellen

Unterprogramm  
Feinfokussierung

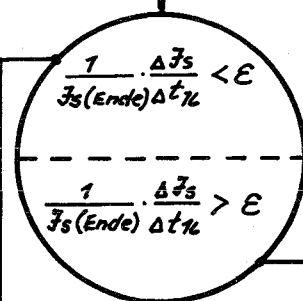
H auf M-239  
stellen



stromanstiegs

$\Delta t_{1\%} = 10 \text{ sec.}$

$J_s$  über Zeit-  
interv.  $\Delta t_{1\%}$   
registrieren



$\epsilon$  muß festgelegt werden

XII. Prüfung des Pu-Ionen-

72

73

74

$J_{II}$  eine Stufe erhöhen

Unterprogramm Feinfokussierung

Zeitintervall  $\Delta t_{17}$  warten

$\Delta t_{17} = 20 \text{ sec.}$

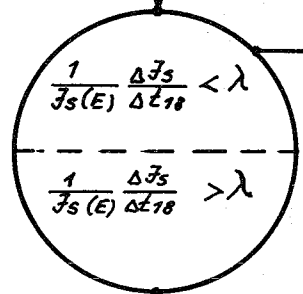
XIII. Prüf. d. Pu-Ionenstromk.

75

76

77

$J_s$  über Zeitintervall  $\Delta t_{18}$  registrieren



$\lambda$  muß festgelegt werden

Zeitintervall  $\Delta t_{19}$  warten

$\Delta t_{19} = 20 \text{ sec.}$

Ionenstromintensität

78

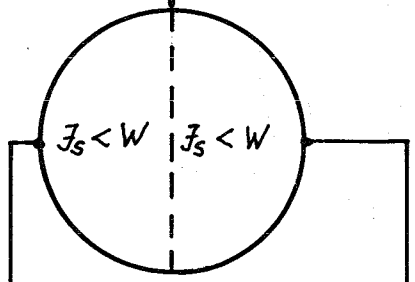
79

80

Häuf. seltenst. interess. Pu. Isotop stellen

Seltenstes interess. Pu-Isotop muß vorgegeben werden.

$V \pm \Delta V$  scannen



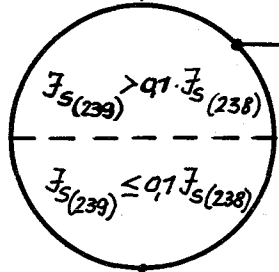
$W = 5 \text{ mV}$

XIV. Prüfung der Pu-

XV. Prüfung der U-Ionenstromintensität

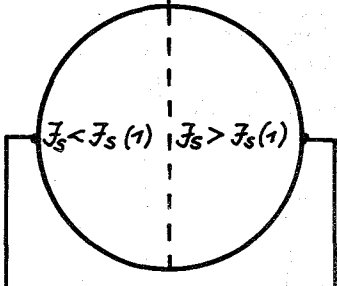
Konstanz

-145-



Hauf häufigst.  
U-Isotop  
stellen

$V \pm \Delta V$   
scannen



$I_U$  eine Stufe  
erhöhen

Hauf M 239  
stellen

Unterprogramm  
Feinfokussierung

$I_S$  über Zeit-  
intervall  $\Delta t_{20}$   
registrieren

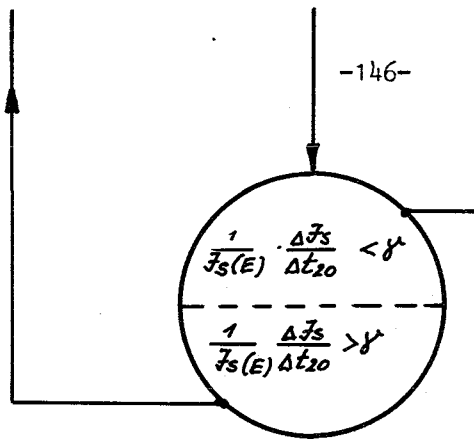
$I_{S(1)}$  = größter U-Peak,  
der bei 1. U-Messung  
registriert wurde  
Schritt 62 ÷ 63

$\Delta t_{20} = 10 \text{ sec.}$

XVI. Prüfung der U-Ionenstrom-

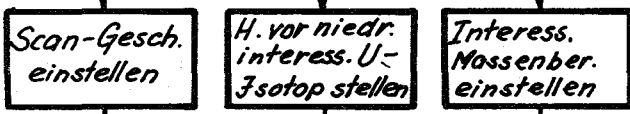
XVII. 2. U-Messung

Pu-Ionenstromintensität



$\gamma$  wurde in Schritt 53 festgelegt

Unterprogramm  
Feinfokussierung



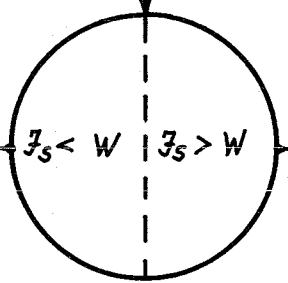
Start Scan

8x

Scan Ende

Häuf. seltenst. interess. Pu Isotop stellen

$V \pm \Delta V$   
scannen





XVIII. Aufheizen zu ausreichender

XIX. Prüfung der Pu - Ionenstromkonstanz

96  
97  
98  
99  
100  
101  
102  
103  
104

$J_H$  eine Stufe erhöhen

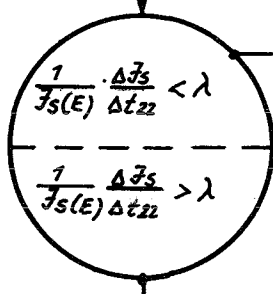
Zeitintervall  $\Delta t_{21}$  warten

Unterprogramm Feinfokussierung

H auf M 239 stellen

Unterprogramm Feinfokussierung

$J_S$  über Zeitintervall  $\Delta t_{22}$  registrieren



Zeitintervall  $\Delta t_{23}$  warten

Scan-Geschw. einstellen

H vor niedr. interess. Pu-Isotop stellen

Interess. Massenbereich einstellen

$\Delta t_{21} = 30 \text{ sec.}$

$\Delta t_{22} = 10 \text{ sec.}$

$\Delta t_{23} = 20 \text{ sec.}$

Scan Geschw. niedrigstes interess. Pu-Isotop und -" Massenbereich vorgeben

XX. 1. Pu-Messung

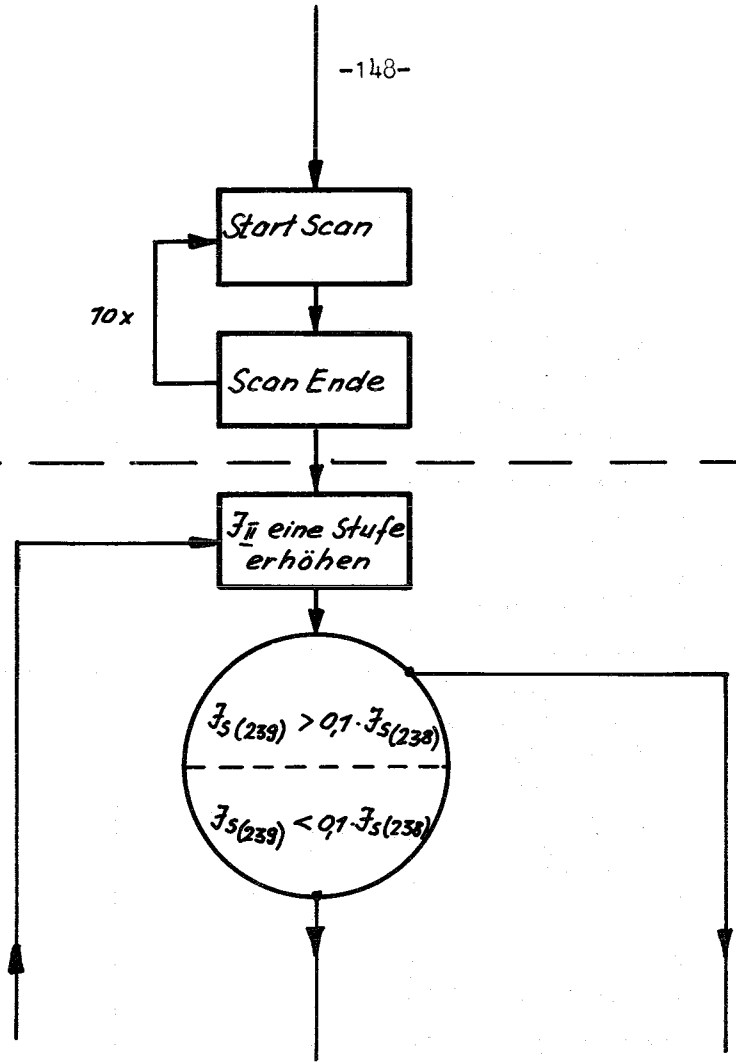
-148-

105

106

107

107  
a



auf eventuell bessere U-Meßbed. nach Heißstromerhöhung

708

709

710

711

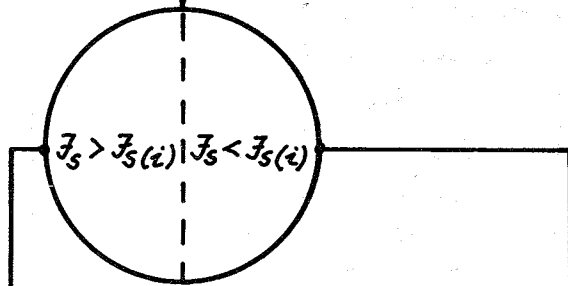
712

713

-149-

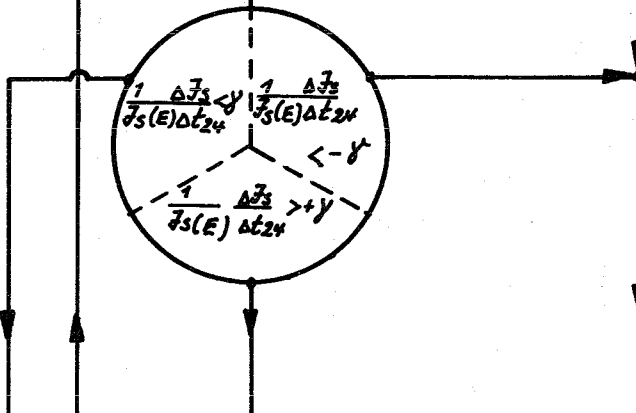
Häufigst.  
U-Isotop  
stellen

$V \pm \Delta V$   
scannen



Unterprogramm  
Feinfokussierung

$J_s$  über Zeit  
intervall  $\Delta t_{24}$   
registrieren



$J_s(i)$  bezeichnet den  
höchsten U-Peak der  
beiden vorhergehenden  
Messungen ermittelt  
wurde.

$\Delta t_{24} = 10 \text{ sec.}$

$\gamma$  wurde in Schritt 53  
festgelegt

XXI. Prüfung

XXII. Weitere U-Messung

Pu-Messbedingungen nach Heizstromerhöhung

114

115

116

117

118

119

120

121

-150-

Zeitintervall  
 $\Delta t_{25}$  warten

$\Delta t_{25} = 20 \text{ sec.}$

Scan-Geschw.  
einstellen

H vor niedr.  
interess. U-  
Isotop stellen

Interess.  
Massenbereich  
einstellen

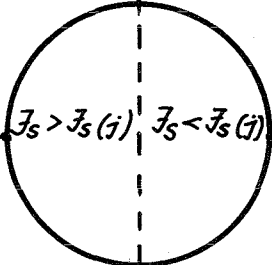
Start Scan

Scan Ende

8x

H auf M239  
stellen

$V \pm \Delta V$   
scannen



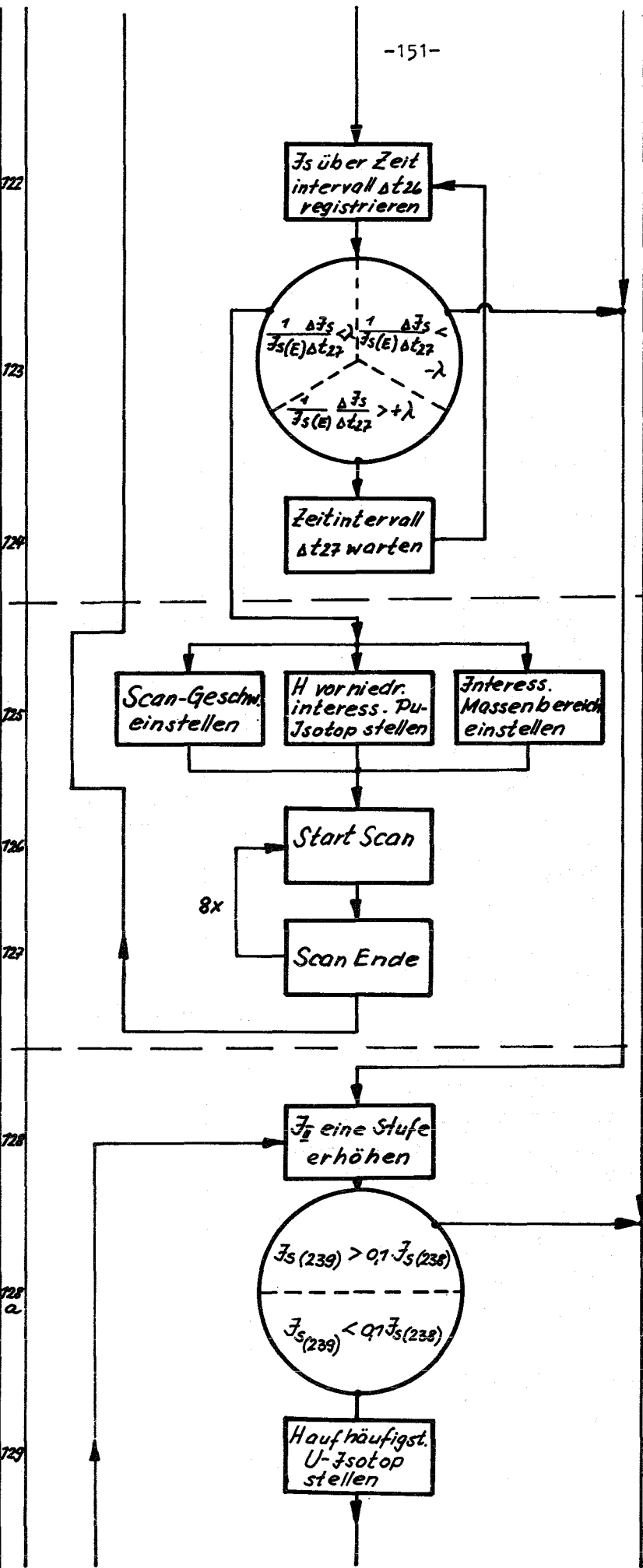
Unterprogramm  
Feinfokussierung

$J_s(j)$  bezeichnet den  
höchsten Pu-Peak der  
bei den vorhergehenden  
Messungen ermittelt  
wurde.

XXIII. Prüfung auf eventuell bessere

XXIV. Weitere Pu-Messung.

u. Abschluß d. Pu-Messung.

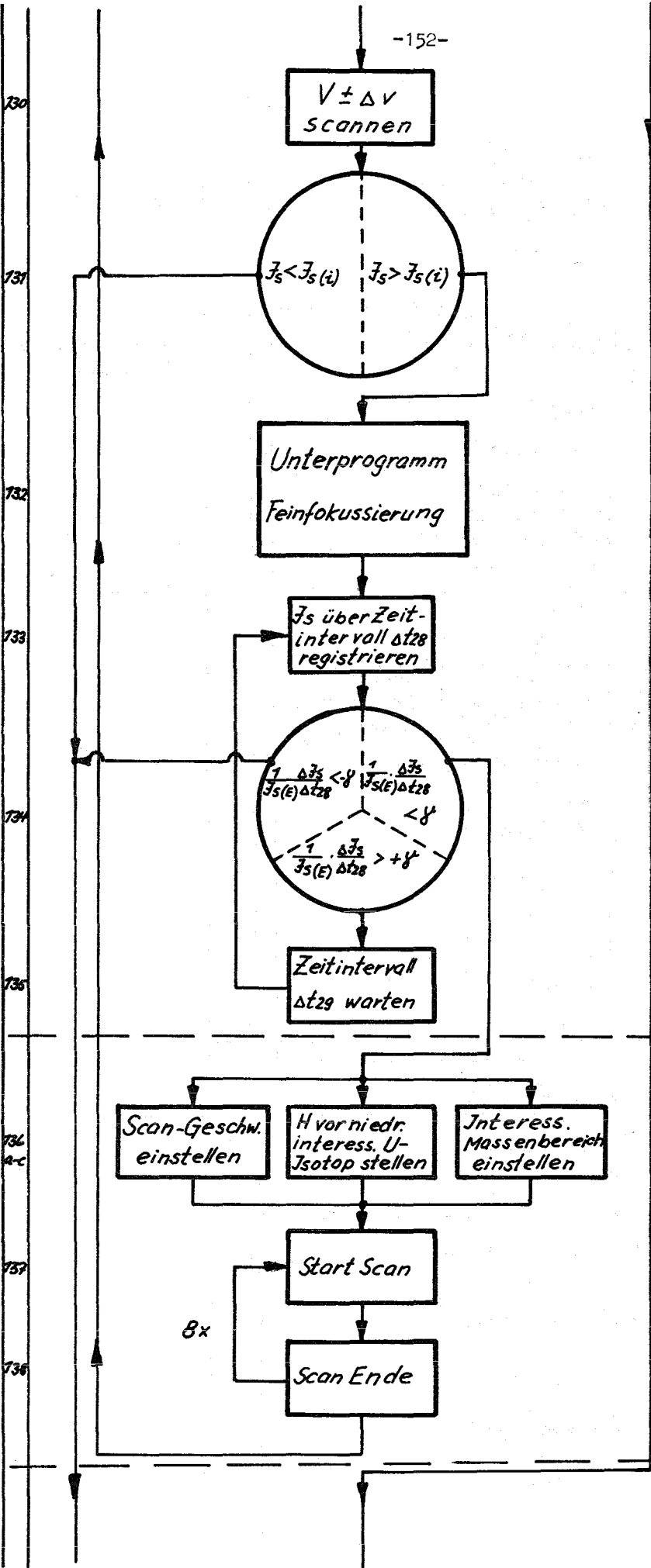


$\Delta t_{26} = 70 \text{ sec.}$

$\lambda$  wurde in Schritt 76 festgelegt.

$\Delta t_{27} = 20 \text{ sec.}$

XXVI. U-Mess. n. A. d. Pu-Mess. XXV. Pr. auf evt. bessere U-Messbed. nach Heizstromerh.



-152-

$\Delta t_{28} = 10 \text{ sec.}$

$\gamma$  wurde in Schritt 53 festgelegt

$\Delta t_{29} = 20 \text{ sec.}$

XXVII. Pr. auf ev. b. Pu-Messb. n. Heizstr-Erh. u. n. Abschl. d. U-Messungen

-153-

739

740

741

742

743

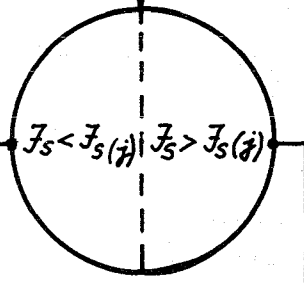
744

745

746

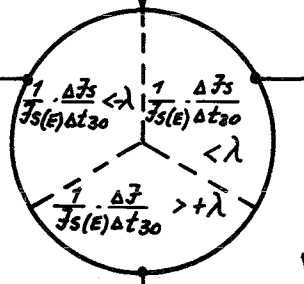
H auf M 239 stellen

$V \pm \Delta V$  scannen



Unterprogramm Feinfokussierung

$I_s$  über Zeitintervall  $\Delta t_{30}$  registrieren



Zeitintervall  $\Delta t_{31}$  warten

Scan-Geschw. einstellen

H vor niedr. interess. Pu-Isotop stellen

Interess. Massenbereich einstellen

$\Delta t_{30} = 10 \text{ sec.}$

$\lambda$  wurde in Schritt 76 festgelegt

$\Delta t_{31} = 20 \text{ sec.}$

Absch. d. U-Mess.

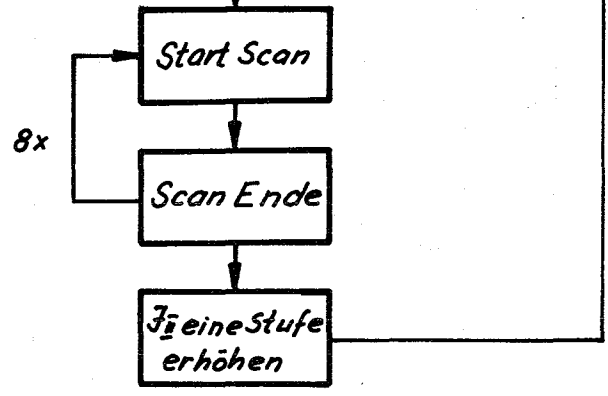
XXVIII Weitere Pu-Mess. nach

147

148

149

-154-



XXIX Ende der Messungen

150

Ende der Messungen  
Rückschaltung auf  
Ausgangsstellungen.



## 6.2.2 Automatisierung der Uran- und Plutoniumkonzentrationsbestimmung durch Röntgenfluoreszenzanalyse

A. von Baeckmann, J. Neuber und E. Gantner

Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

### 6.2.2.1 Einführung

Kernbrennstoffe werden nicht nur aus wirtschaftlichen Gründen scharfen Kontrollen unterworfen, sondern auch, um die unerlaubte Entnahme von Spaltstoffen zu ihrer nichtfriedlichen Verwendung zu verhindern oder mindestens zu entdecken. Besonders aus dem letztgenannten Grunde sind umfangreiche Kontrollmaßnahmen erforderlich. Um diese zu vereinfachen, ist die Entwicklung von bedienungsfrei arbeitenden Analysenautomaten, welche zuverlässig und verfälschungssicher mit hinreichender Genauigkeit die Analysenwerte ermitteln, von großem Interesse. Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie erschien uns für die automatische Bestimmung von Uran und Plutonium in Lösungen von Kernbrennstoffen besonders erfolgversprechend, da dieses Verfahren durch die Anwesenheit von Fremdelementen nur wenig gestört wird, unabhängig vom chemischen Zustand (Wertigkeit, Komplexbildung) des zu bestimmenden Elementes ist und relativ leicht automatisiert werden kann. Nachdem wir nachgewiesen hatten, daß die Radioaktivität der Spaltprodukte in den Lösungen bestrahlter Kernbrennstoffe die Messungen nicht stören, sodaß die Methode auch auf hochradioaktive Lösungen angewandt werden kann (1) und nachdem wir in mehreren Kontrollexperimenten in der Eurochemic in Mol/Belgien (2) eine für die Spaltstoffflußkontrolle hinreichend gute Genauigkeit für die Bestimmung von Uran und Plutonium in den hochaktiven Eingangslösungen und in den Feinproduktlösungen gefunden hatten (Tabelle 1 gibt einige Ergebnisse aus den Kontrollexperimenten wieder), begannen wir Anfang 1970 mit der vollständigen Automatisierung des gesamten Systems. Das vollautomatische System besteht aus der automatischen Vorbereitung der Proben, dem automatischen Spektrometer und einem Rechner mit entsprechendem Programm zur Ermittlung der Analysenwerte aus den Meßdaten. Der Aufbau des Gesamtsystems ist in Abbildung 1 dargestellt.

#### 6.2.2.2 Die automatische Vorbereitung der Proben

Zur Messung der Proben ist es erforderlich, daß zu einer definierten Menge der Originalprobe eine bekannte Menge Thorium oder Yttrium als innerer Standard zugesetzt und mit der Lösung homogen vermischt wird. Da alle Vermischungsverhältnisse genau bekannt sein müssen, führen wir jeweils nach dem Zusatz einer Lösung eine Wägung durch. Abb. 2 zeigt den Aufbau und die räumliche Anordnung der einzelnen Komponenten der automatischen Probenvorbereitung in einer Handschuhbox. Der bei (15) in die Box eingebrachten Probe wird mit einer Einmal-Pipette aus dem Lager (11) und der Pipettiermaschine (5) eine Teilprobe entnommen und diese in einen vorher gewogenen Probenbecher aus dem Bechermagazin (9) gegeben. Die Restprobe wird in ein Lager transportiert. Mit einem Greifersystem (6) wird der Probenbecher auf eine elektronische Waage vom Typ Mettler H20E gestellt, deren Einstellung wir mittels eines elektrischen Antriebs (4) vornehmen. Diese Waage ist zum Arbeiten mit hochradioaktiven Lösungen besonders geeignet, da ihr automatisches Auslesesystem nicht durch die Strahlung beeinflusst wird. Nach der Wägung wird der Lösung mit einer Dosierpumpe (2) eine bestimmte Menge Thoriumnitratlösung bekannter Konzentrationen zugesetzt und erneut gewogen. Falls erforderlich, können weitere Reagenzien oder Verdünnungsmittel in gleicher Weise zugegeben werden. Das System enthält 10 Dosierpumpen mit den entsprechenden Vorratsgefäßen (14) und ist in der Lage, Eichproben aufgrund vorgegebener Programme selbstständig herzustellen. Nach Vermischung der Lösung im Probenbecher durch Luftdurchblasen wird mit einer frischen Pipette in der Pipettiereinrichtung (5) eine Teilmenge in einen Meßbecher abgefüllt, welcher über ein Transportsystem (7) in den automatischen Probenwechsler (3) gebracht wird, in welchem die Messung erfolgt. Das System enthält einen Becher- und Pipettenvorrat für 50 Analysen. Abb. 3 zeigt ein Fließschema der automatischen Probenvorbereitung.

#### 6.2.2.3 Das automatische Spektrometer

Die Meßanordnung (Abb. 1) besteht aus einem tabulatorgesteuerten Sequenzspektrometer Siemens SRS-1 (B), dessen Probenwechsler entfernt

wurde und welches unter der Box mit der automatischen Probenvorbereitung (E) steht. Die Röhrenspannung wird in einem Röntgengenerator K4 (C) erzeugt. Die Steuerelektronik (F) regelt den Ablauf in der automatischen Probenvorbereitung. Die Steuer- und Zählelektronik für das Spektrometer ist in einem Elektronikschrank (A) untergebracht. Das Spektrometer fährt die eingestellten Winkel automatisch an und integriert über eine vorgegebene Zeit. Die Meßergebnisse werden über ein Interface auf einen Lochstreifendrucker (B) gegeben.

#### 6.2.2.4 Das Rechenprogramm zur Ermittlung der Analysenwerte

Zur Zeit geben wir die Probenkennzeichnung, die Gewichte und die Impulszahlen bei den verschiedenen Winkeln im ASC II Code auf ein Lochband aus, welches wir anschließend über eine Datenstation (Siemens Transdata 8525 - 101) in unsere Rechenanlage IBM 360 einlesen. Für die Berechnung der Analysenergebnisse wurde ein erstes Rechenprogramm in FORTAN IV geschrieben, dessen vereinfachtes Fließschema in Abb.4 wiedergegeben wird. Das Programm umfaßt die Eingabe der Daten und ihre Zuordnung, die Aufstellung der Eichgeraden aus den Meßwerten der Standards, die Verarbeitung der Meßwerte der Analysenproben und Berechnung der Analysenwerte und die Ausgabe der Analysenwerte. Sein Kernspeicherbedarf ist etwa 240 K. Die Rechenzeit einschließlich der Compilezeit beträgt etwa 10 sec für maximal 6 Standards und bis zu 20 Analysenproben.

Die Eingabe der Daten erfolgt so, daß zunächst alle Meßwerte des Spektrometers eingegeben werden, wobei jeder Satz von Meßwerten mit einer Kennung versehen ist. Danach erfolgt die Eingabe der zugehörigen Gewichte und Standardkonzentrationen.

Aus den Eingabedaten für die Standards werden die  $Q_{cor}$ -Werte errechnet nach:

$$Q_{corX} = \frac{N_X}{N_S} \cdot C_S \quad Q_{corX} = \text{korrigierter Q-Wert}$$

$N_X$  = Nettoimpulszahl des zu bestimmenden Elements

$N_S, C_S$  = Nettoimpulszahl bzw. Konzentration des inneren Standards

Die Standards werden nach steigender Größe ihrer  $Q_{cor}$ -Werte geordnet.

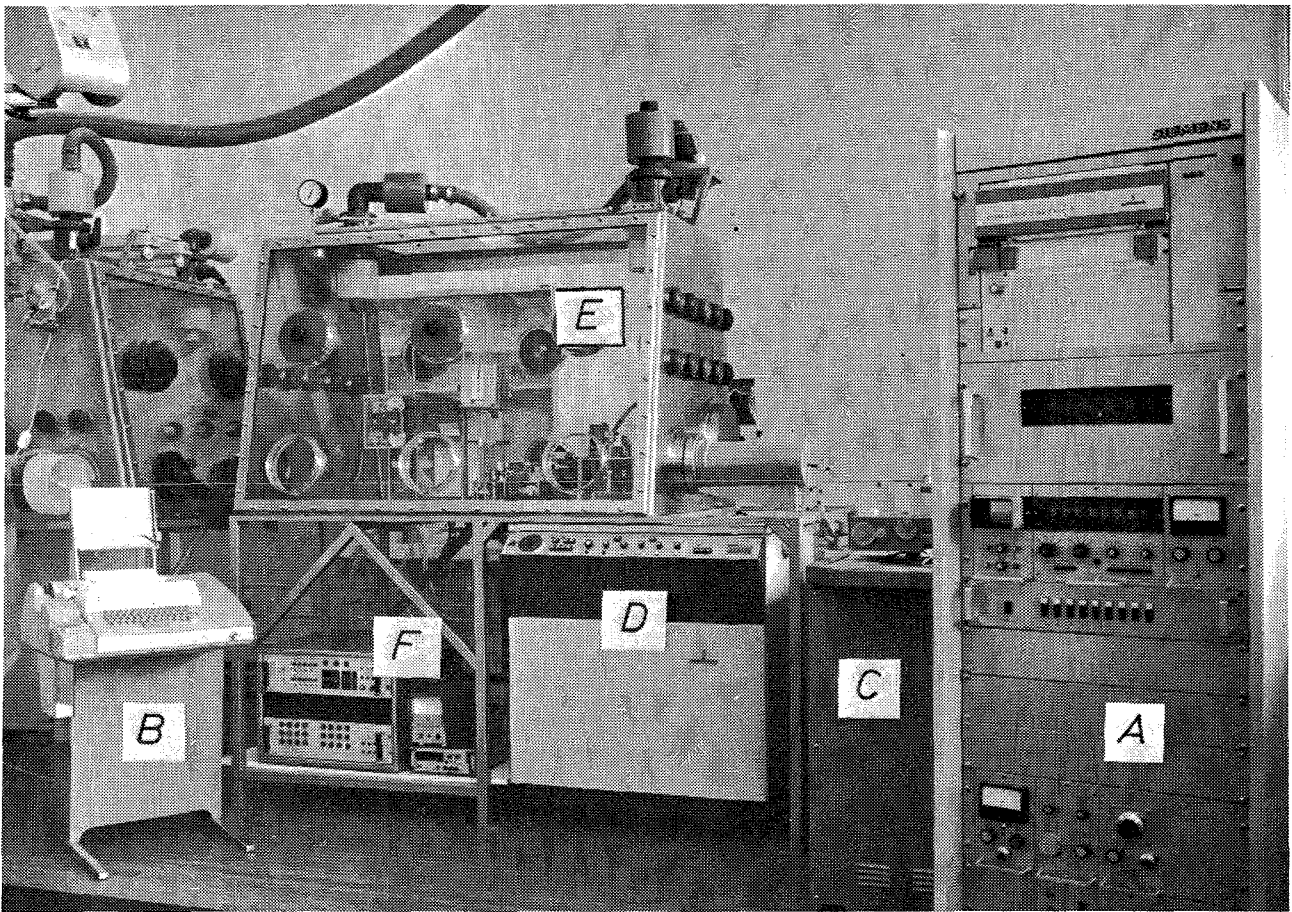
Nach Errechnung des  $Q_{\text{COR}}$ -Wertes jeder einzelnen Analysenprobe berechnet das Programm aus den 3 am nächsten liegenden  $Q_{\text{COR}}$ -Werten der Standards eine "beste" Eichgerade sowie deren Standardabweichung und setzt den  $Q_{\text{COR}}$ -Wert der Analysenprobe in die Gleichung ein. Sodann werden die Bezeichnung, alle Standardparameter und die  $Q_{\text{COR}}$ -Werte für die Standards sowie die Eingabeparameter, die  $Q_{\text{COR}}$ -Werte und die berechneten Uran- bzw. Plutonium-Konzentrationswerte und deren Standardabweichungen für die Analysenproben ausgegeben.

#### 6.2.2.5 Ausblick

Das Gesamtsystem soll bis Oktober 1971 weitgehend fertiggestellt sein und bis zu 4 Proben je Stunde analysieren können. Seine Erprobung unter realistischen, aktiven Bedingungen wird 1972 durchgeführt. Während dieser Zeit sollen weitere Verbesserungen vorgenommen und das Rechenprogramm auf eine quadratische bzw. kubische Eichfunktion umgestellt werden. Die Auswertung der Meßdaten soll dann mittels eines Kleinrechners "on line" erfolgen.

#### Literatur zu 6.2.2

- 1) Pella P.A. und A. von Baeckmann; Anal.Chim.Acta 47 431-438 (1969)
- 2) Kraemer R., W. Gmelin, A. von Baeckmann, A. Hagen, L. Koch, D. Nentwich und D. Thiele; "Safeguards Techniques" IAEA Wien 1970 Vol. 1, 104

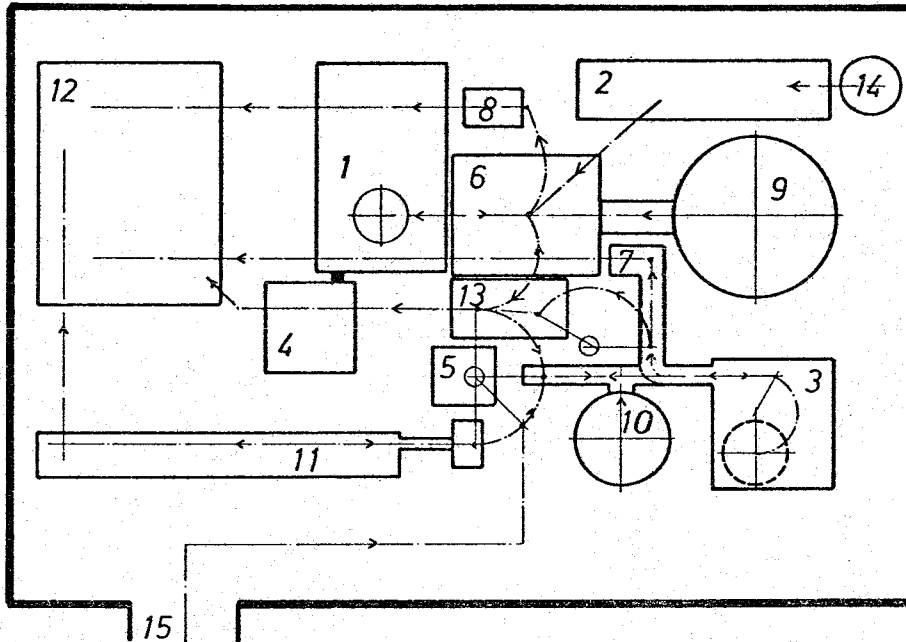


6.2.2.

Abb.1 :

Anlage zur automatischen Bestimmung von Uran und Plutonium  
in Kernbrennstoffen durch Röntgenfluoreszenzanalyse.

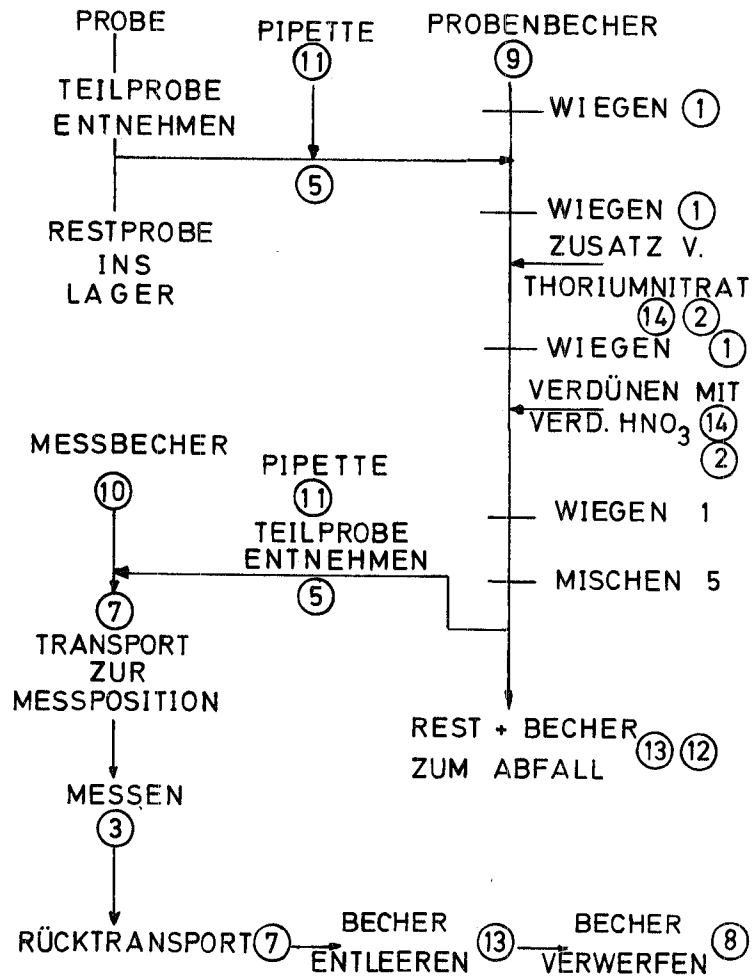
A: Meßgeräteschrank    B: Blattschreiber und Lochstreifenstanzer ,  
C: Hochspannungsversorgung ,    D: SRS 1 - Spektrometer ,  
E: Automatische Probenvorbereitung ,    F: Steuerelektronik .



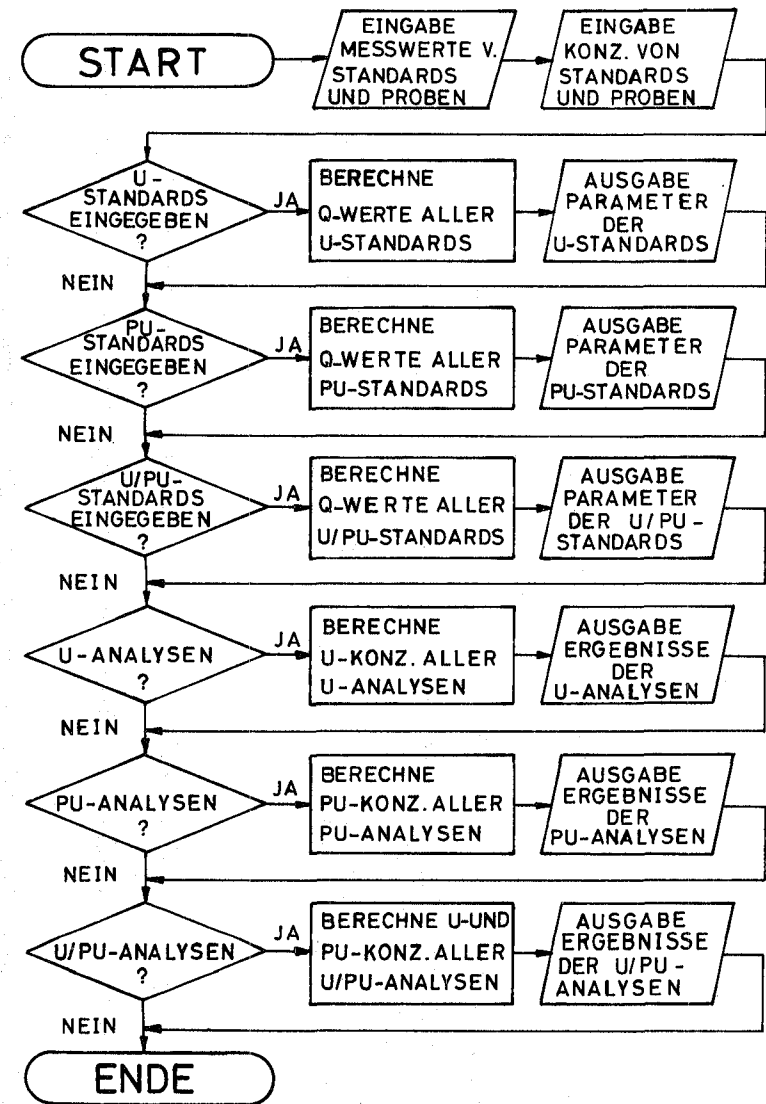
6.2.2.

Abb. 2: Automatische Probenvorbereitung

- 1: Elektronische Waage H20E. 2: Dosierpumpen. 3: Probenwechsler.
- 4: Stellantrieb. 5: Pipettiermaschine. 6+7+8: Bechertransportsysteme.
- 9+10: Bechermagazine. 11: Pipettenmagazin. 12: Abfall-Lager.
- 13: Ausguß 14: Reagenzien und Standardlösungen
- 15: Probentransportsystem.



6.2.2. Abb. 3 FLIESSSCHEMA DER AUTOMATISCHEN PROBENVORBEREITUNG



6.2.2. Abb. 4 VEREINFACHTES FLIESSSCHEMA DES RECHENPROGRAMMS

Element	U	U	Pu	Pu
Probe <sup>1)</sup>	FP	AFU	FP	AFU
Konzentration mg/g	280	14-220	1,6-46	0,5-1,5
Zahl der Proben	3	31	33	20 (23)
Reproduzierbarkeit $1\sigma$ %	0,75	0,45	0,45	--
Abweichung relativ $1\sigma$ % Röntgenfl./Bester Wert <sup>2)</sup>	0,30	0,58	0,53	0,95 (2,0)
Systematische Abweichung Röntgenfl./Bester Wert <sup>2)</sup> %	+0,09	+0,18	-0,20	-0,28 (-0,39)

1) FP,AFU = Lösung unbestrahlter bzw. bestrahlter Kernbrennstoffe

2) Bester Wert = Mittelwert aller zur Verfügung stehender Analysenwerte

#### 6.2.2.

Tabelle 1: Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Uran- und Plutoniumbestimmung in Lösungen unbestrahlter und bestrahlter Kernbrennstoffe durch Röntgenfluoreszenzspektroskopie.



### 6.2.3 Erarbeitung der Grundlagen für die Automatisierung der emissionsspektroskopischen Isotopenbestimmung in Kernbrennstoffen

E. Mainka und A. v. Baeckmann

Gesellschaft für Kernforschung, Institut für Radiochemie

#### 6.2.3.1 Einführung

Die emissionsspektroskopische Isotopenanalyse des Urans ist im letzten Jahrzehnt zu einem brauchbaren Analysenverfahren entwickelt worden. Eine Literaturübersicht findet sich bei R. Capitini (1). Ergänzend sollen die Arbeiten von G. Rossi (2) erwähnt werden. Die emissionsspektroskopische Plutoniumanalyse wurde zuerst von J. Conway (3) angewandt. Außerdem arbeiteten R. Orrell (4), J. Limpert (5), E. Veyvoda (6) und vor allem S. Gerstenkorn (7-9) an diesem Problem. Letzterer benutzte ein Fabry-Perot-Spektrometer, während die anderen Autoren mit Gitterspektrographen arbeiteten. Im Hinblick auf die Spaltstoffflußkontrolle ist von Interesse, ob diese Arbeitstechnik hinsichtlich der erreichbaren Genauigkeit eine brauchbare Alternative zur Massenspektrometrie ist. Gegebenenfalls dürfte die emissionsspektroskopische Methode schneller, billiger und sicher auch leichter zu automatisieren sein.

#### 6.2.3.2 Beschreibung der Meßapparatur

Als Spektrometer benutzen wir den 3.5 m Ebert-Spektrographen der Firma RSV. Bei 4000 Å haben wir in der 10. pos. Ordg. eine Dispersion von 0.62 Å/mm, die bei 5000 Å in der 12. neg. Ordg. auf 0.32 Å/mm steigt. Es besteht die Möglichkeit, wahlweise Photoplatten oder Photomultiplier als Empfänger zu benutzen. Die nötige Linienauftrennung, die zur Direktmessung erforderlich ist, erreichen wir mit Hilfe einer Zylinderlinse ( $\emptyset$  2 mm  $f = 2$  mm). Abb. 1 zeigt eine Skizze unserer Aufstellung. Sie wurde bei RSV entwickelt. Die Austrittsspalte sind so gewählt, daß die Isotopenkomponenten des jeweiligen Elementes den Spalt unbehindert passieren können. Die übrige Focalebene ist mit einer Blende abgedeckt. Die überlagernden Ordnungen werden durch ein

Interferenzfilter ausgeblendet. Den Photostrom messen wir mit dem Lichtelektrometer.

### 6.2.3.3 Wahl der Analysenlinien

Für unsere Problemstellung - Bestimmung von Uran- und Plutoniumisotopen nebeneinander - blieben nach Durchsicht der Literatur zwei Linienpaare zur Auswahl. Diese sind:

U-Isotope	238	236	235	234	233
$\lambda$ (Å)	4244.373	4244.226	4244.122	4244.040	4243.977
	5027.398	5027.338	5027.292	5027.275	5027.236
Pu-Isotope	238	239	240	241	242
$\lambda$ (Å)	4021.422	4021.472	4021.545	-	4021.647
	4986.820	4986.780	4986.722	4986.691	4986.641

Der Abstand Pu-240-241 für die  $\lambda$  4021 Å wird in der Literatur unterschiedlich angegeben: bei Orrell (4)  $\Delta \lambda = 64 \text{ mÅ}$ , bei Veyvoda (6)  $\Delta \lambda = 25 \text{ mÅ}$ . Gerstenkorn (10) hat die relative Isotopenverschiebung im Bogenspektrum von Pu an 20 Linien studiert und kommt zu folgendem Ergebnis: Pu-239-240 = 0.598, Pu-240-242 = 0.746, Pu-241-242 = 0.462, sodaß für Pu-240-241 0.284 errechnet werden kann.

Ein Vergleich der Linienpaare zeigt, daß  $\Delta \lambda$  sowohl für die Uran- als auch für die Plutoniumisotope bei 4000 Å größer ist, als bei 5000 Å. Unsere ersten Versuche führten wir deshalb mit diesem Linienpaar durch, wobei wir uns auf die Pu-Isotopenbestimmung beschränkten. Uns war es nicht möglich, eine Linie zu finden, die eine Abhängigkeit vom Pu-241-Gehalt zeigte. Wir beobachteten aber, daß das Pu-240/239-Verhältnis bei Konzentrationen Pu-241 1 % gestört wurde. Die Linearität  $I_{\nu}$  Pu-240/239 gegen % Pu-240/239 war nicht mehr gegeben. Dieses Ergebnis veranlaßte Betrachtungen über die Anregungsbedingungen.

#### 6.2.3.4 Die Wahl der Anregungsart

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit - Entwicklung einer leicht zu handhabenden und einfach zu automatisierenden Arbeitstechnik - führte dazu, daß wir der Bogenanregung gegenüber anderen Anregungsarten den Vorzug gaben. Da plutoniumhaltiges Material in Handschuhkästen gehandhabt werden muß, schien uns diese Art am einfachsten. Nach Laqua (10) kann die gegenseitige Intensitätsbeeinflussung zweier benachbarter Linien anschaulich dargestellt werden. Voraussetzung ist, daß 1. die Linienprofile Gaußprofile sind, daß 2. die Halbwertsbreiten konzentrationsunabhängig sind, und daß 3. das Auflösungsvermögen so gewählt ist, daß die endliche Eintrittsspaltbreite gegenüber der Beugungsbreite und der physikalischen Linienbreite vernachlässigt werden kann. Die gemessene Linienhalbwertsbreite im Bogen ist  $s_{\text{eff}} = 35 \text{ m}\text{\AA}$ ,  $\Delta\lambda$  ist  $59.8 \text{ m}\text{\AA}$ . Bei einem Intensitätsverhältnis  $\frac{I_a}{I_b} = \frac{1}{1}$  bzw.  $\frac{1}{10}$  zeigen die ausgezogenen Linien a + b bzw. b + c in Abb. 2 die additiven Linienintensitäten. Die Beeinflussung kann weitgehend herabgesetzt werden, wenn zur Auswertung nur ein Teil der Linienfläche herangezogen wird. In unserem Fall ist das durch Verringerung des Multiplierspaltes möglich. Die Wahl des Intensitätsverhältnisses 1 : 10 ist realistisch, da bei den zu erwartenden Proben sowohl das Isotopenverhältnis Pu-240/239 als auch das von Pu-241/240 in dieser Größenordnung liegt. Daß Linien mit  $\Delta\lambda = 35 \text{ m}\text{\AA}$  nicht mehr getrennt erscheinen, braucht nicht besonders erwähnt werden. Versuche mit Hohlkathodenanregung ergaben für Uran Linienhalbwertsbreiten von  $15 \text{ m}\text{\AA}$ . Da die Linienbreiten im Bogen beider Elemente gleich sind, darf dies auch für die Hohlkathodenanregung angenommen werden. Mit Hilfe der eben aufgezeigten Betrachtungsweise kann leicht gezeigt werden, daß die Linien mit  $\Delta\lambda = 31 \text{ m}\text{\AA}$  dann noch aufgelöst erscheinen. Z.Zt. haben wir noch nicht die Möglichkeit mit einer Hohlkathode in Handschuhkästen zu arbeiten, sodaß wir unsere Untersuchungen weiter mit der Bogenanregung durchführen.

Für unsere Arbeit bedeutet dieses Ergebnis, daß  $\Delta\lambda$  Pu-240-241 bei  $4021 \text{ \AA} \sim 64 \text{ m}\text{\AA}$  ist. Die Arbeit von Veyvoda (6) bestätigt das. Unter den gegebenen Bedingungen kann Pu-241 mit dieser Linie nicht bestimmt werden. In Vorversuchen hatten wir beobachtet, daß mit dem Linienpaar bei  $5000 \text{ \AA}$  die Isotopen beider Elemente gleichzeitig bestimmt werden können. Die weiteren Versuche führten wir deshalb mit diesen Linien

durch.

### 6.2.3.5 Arbeitsbedingungen

Apparatur	3.5 m Spektrograph (300 Strich/mm geblazed bei 4 $\mu\text{m}$ )
Anregungsart	5 Amp Gleichstrombogen
Elektroden	mit NaF präparierte Kohleelektroden
Probemenge	5 mg (Kernbrennstoff in $\text{HNO}_3$ Lösung)
Elektrodenabstand	3 mm
Vorbelichtung	30 sec
Belichtungszeit	50 sec (Bezugskanal 800 Skt.)
Filter	Schott Interferenzfilter $\lambda$ max. = 4980 $\text{\AA}$ HWB = 210 $\text{\AA}$
Auswertung	über Eichkurve

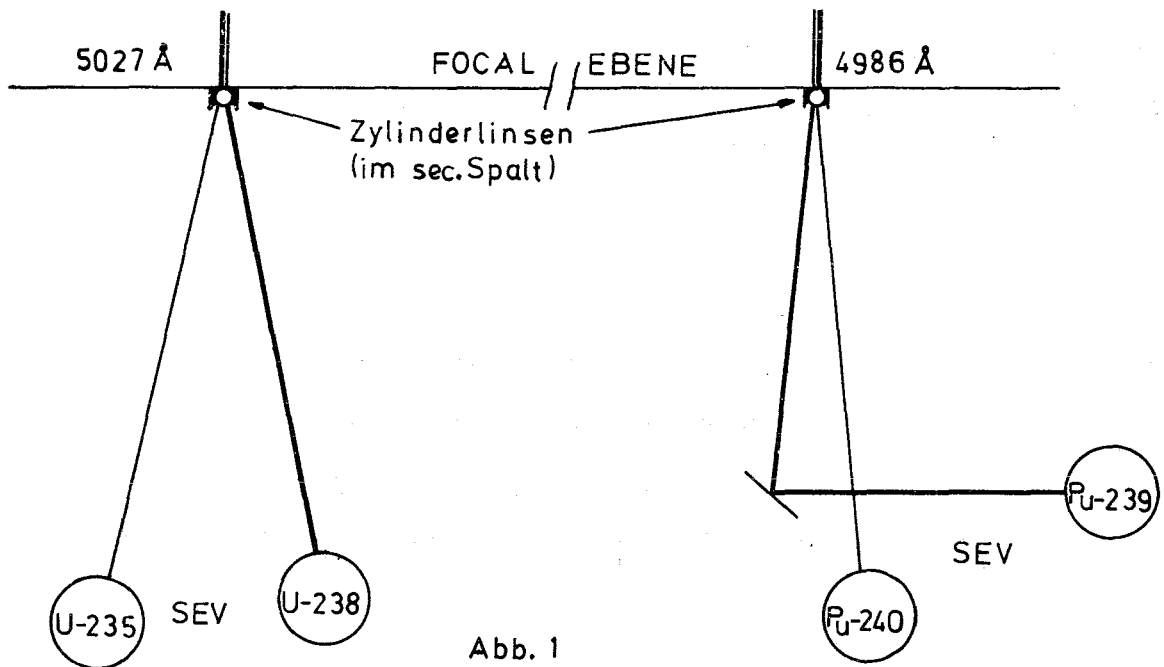
### 6.2.3.6 Ergebnis

Mit der beschriebenen Methode erzielten wir für den Uran-235-Gehalt im Konzentrationsbereich zwischen 0.4 und 4 % eine mittlere relative Standardabweichung von 1.5 %, und für den Plutonium-240-Gehalt im Bereich zwischen 8 und 22 % eine relative Standardabweichung von 2.3 %. Untersuchungen um stabilere Bogenanregungen sind im Gange.

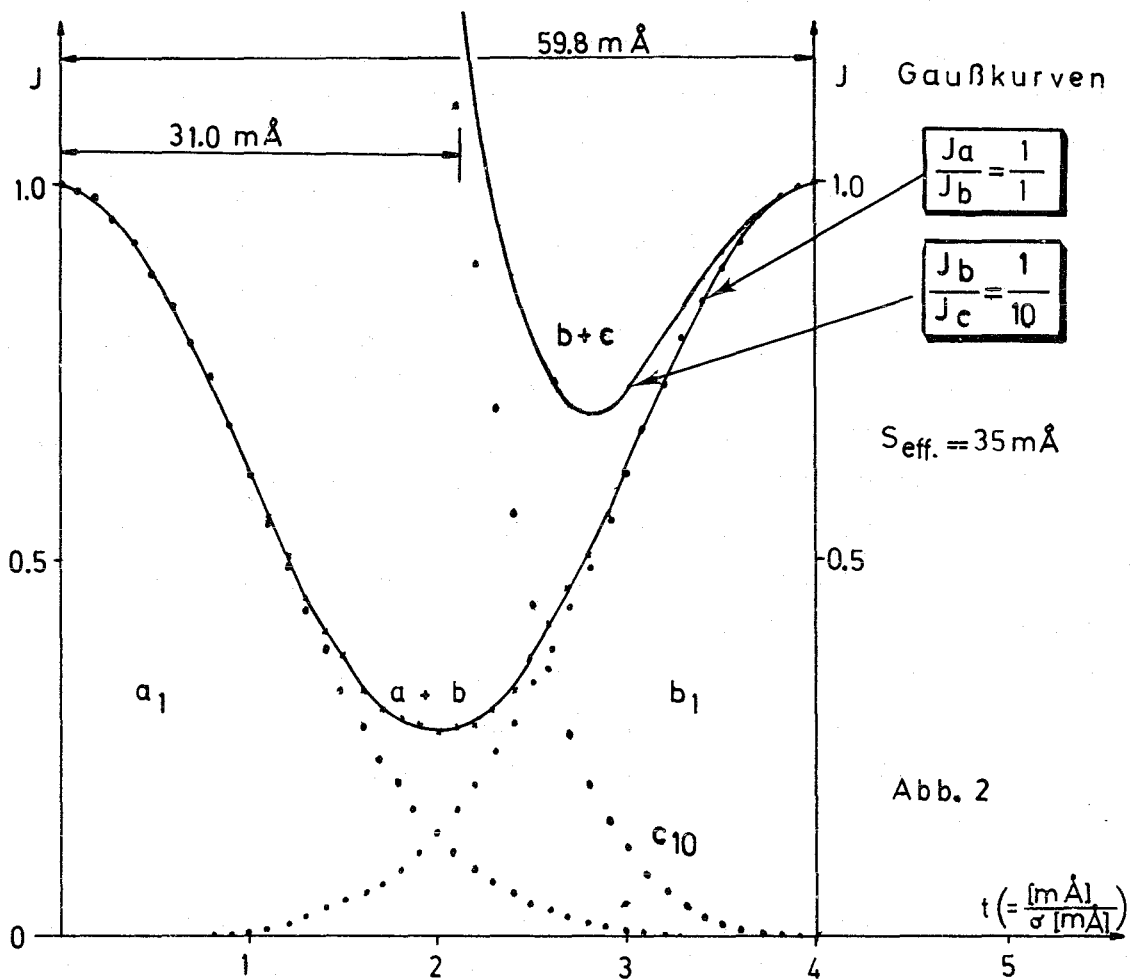
Herrn H.G. Müller danken wir für die Durchführung der Experimente.

### Literatur zu 6.2.3

- (1) R. Capitini, M. Cellaldi u. J.P. Leickmann; Report CEA-R-3457 (1968)
- (2) G. Rossi; Spectrochim.Acta im Druck
- (3) J.G. Conway und M. Fred; J.Opt.Soc.Amer. 43 216 (1953)
- (4) R. Orrell; UKAEA P.G.-Report 563 (W) (1964)
- (5) J.C. Limpert; AED-Conf. 322-16 (1966)
- (6) E. Veyvoda; RFP 271 (1962)
- (7) J. Artaud, M. Chaput und S. Gerstenkorn; Report CEA-R-882 (1961)



6.2.3. Abb. 1 Optischer Teil der Linientrennung



6.2.3. Abb. 2 Intensitätsbeeinflussung benachbarter Linien, dargestellt an Gaußkurven

- (8) S. Gerstenkorn; Spectrochim.Acta 18 353 (1962)
- (9) F. Tomkins und S. Gerstenkorn; Comp.Rend.Ser. B 1311 (1967)
- (10) K. Laqua; private Mitteilung

#### 6.2.4

#### Isotopenkorrelationen (1,2,3)

H.Braun, A.Cricchio, L.Koch

Europäisches Institut für Transurane, Karlsruhe  
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

Die Häufigkeit von seltenen, schweren Isotopen in Brennelementen wurde als Möglichkeit zur Identifizierung von Kernbrennstoffen in Betracht gezogen (Minor Isotopes Safeguard Techniques). In diesem Zusammenhang wurden Proben verschiedener Forschungs- und Leistungsreaktoren untersucht. Die Resultate sind in Tab. 1 aufgeführt. Bei den untersuchten Nukliden U-233, Np-237, Pu-236, 238, 242, Am-241, Cm-242 zeigte sich, daß ein einfacher Zusammenhang zwischen der Häufigkeit dieser seltenen Isotope und dem Reaktortyp nicht aufzudecken war. Sollte solch ein Zusammenhang bestehen, so müßte er von einem hohen Komplexitätsgrad sein. Weiterhin wurden die Beziehungen zwischen den häufigeren schweren Kernen und einigen Abbrandparametern untersucht. Bekanntlich bestehen zwischen den Uran- und Plutoniumisotopen untereinander Korrelationen, die spezifisch sind für Reaktoren, jedoch vom Anreicherungsgrad an U-235 abhängen. Ebenfalls wurden die Korrelationen zwischen Abreicherung und den U-Isotopen untersucht. Bei diesen Untersuchungen konnten wir zeigen, daß zwischen dem Gesamtabbrand, bestimmt über Nd-148, und den schweren Isotopen eindeutige Korrelationen bestehen, die allerdings auch wieder empfindlich sind gegenüber dem Anreicherungsgrad des Kernbrennstoffes (Abb. 1).

Zwischen den Spaltprodukten und dem Abbrandparameter wurden ebenfalls lineare Korrelationen aufgedeckt, und es wurden von den möglichen Spaltprodukten besonders die Spaltgase in Betracht gezogen. So wird Kr-83 durch Neutroneneinfang im B.E. angereichert, so daß das Verhältnis

Kr-83/Kr-86, Kr-84/Kr-83 proportional dem integrierten Neutronenfluß ist. Diese Korrelationen sind wie Abb. 2 und Abb. 3 zeigen nicht empfindlich gegenüber unterschiedlicher U-235-Anreicherung.

Eine Analyse nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab in erster Annäherung die beiden folgenden Gleichungen für eine lineare Korrelation zwischen dem Abbrand  $F_T$  und dem Kr-83/86- bzw. Kr-84/83-Verhältnis und der Abreicherung  $D_5$  an U-235.

$$- 23.2 \text{ Kr-83/86} + 7.3 = F_T \pm 3.3 \% \text{ (RSD)}$$

$$0.9 \text{ Kr-84/83} - 1.5 = D_5 \pm 1.1 \% \text{ (RSD)}$$

#### Literatur zu 6.2.4

- (1) A. Ariemma, L. Bramati, M. Gallioni, M. Paoletti, B. Zaffiro, A. Cricchio, L. Koch EUR-4638 (1971)
- (2) L. Koch, P. Hochstein, P. Pohl u.U. Wolff EUR-4690 (1971)
- (3) L. Koch, H. Braun, A. Cricchio Safeguards Techniques, vol.I, 539 IAEA Vienna 1970

REACTOR	FUEL		MWd/t	U 232 10 <sup>-4</sup>	Np 237	Pu 236	Pu 238	Pu 242	Am 241	Cm 242	Cm 244
	% U <sub>5</sub>	% Pu									
BWR 1	2.3		10 600	1.5	184	0.8	19.9	49.2	45.9	1.7	0.4
BWR 2	2.1		10 100	1.4	219	1.2	19.1	53.8	19.5	2.9	0.6
	1.6		10 200		114	0.8	18.8	87.1	17.6	5.5	
HWR 1	1.5		7 710	5.7	86	0.3	12.4	171.2	7.7	2.2	0.8
HWR 2	11.7	20	64 500				46.2	302.8	125.1	8.2	0
MTR 1	7.0	16	101 000	3.0	330	4.8	31.0	2091.0	0	34.2	9.2
MTR 2	0.5	16	11 700	0.2	54	2.2	13.9	124.4	902.7	8.3	0.5
FR 1	44.4	26	10 500	12.4	306	9.2	56.0	183.8	624.6	7.3	0
FR 2	74.4	20	6 150				29.8	91.9	0	0	0

6.2.4.

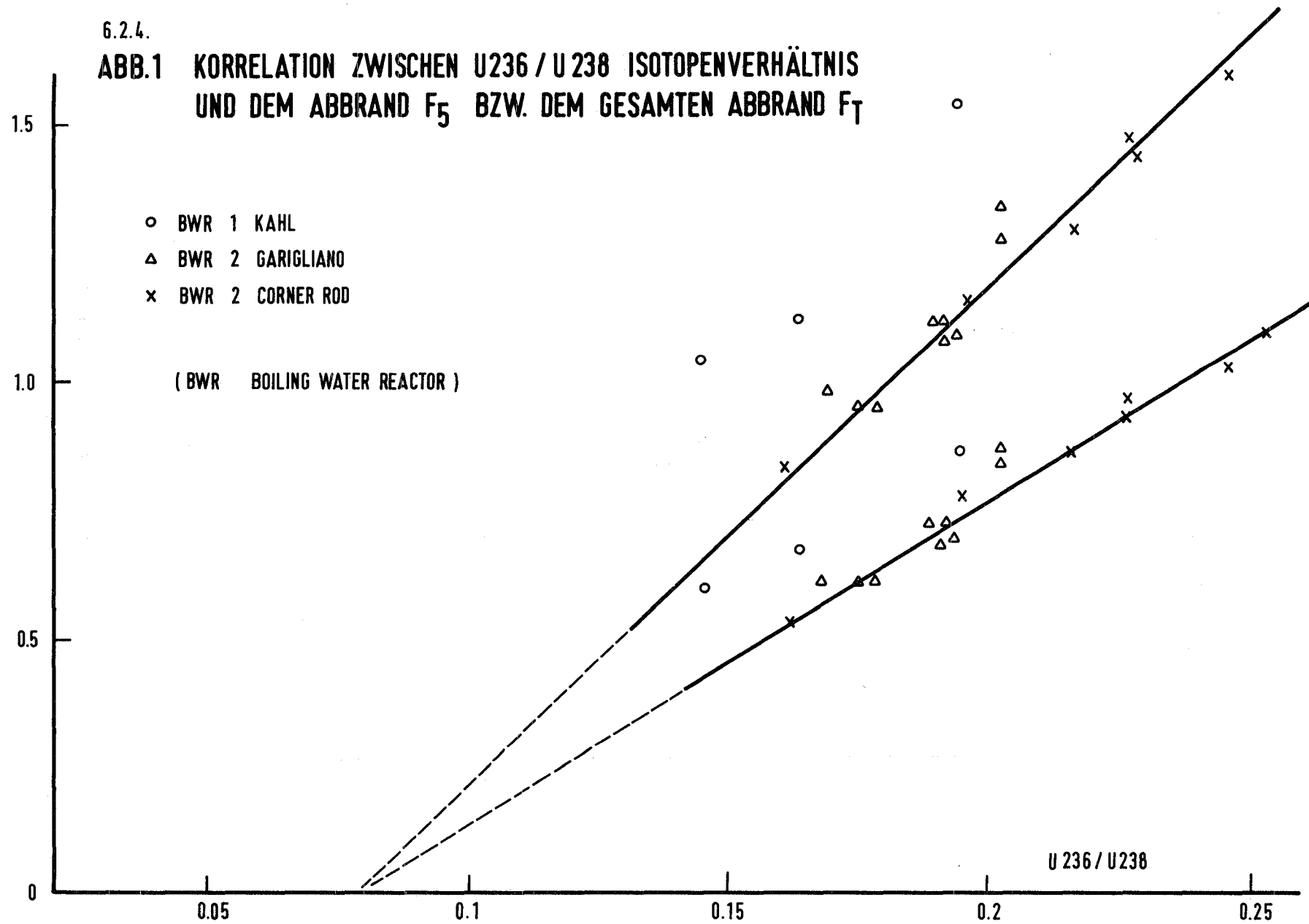
**TAB. 1 SELTENE ISOTOPE, g/t (U+Pu), GEBILDET IN VERSCHIEDENEN REAKTORBRENNSTOFFEN**

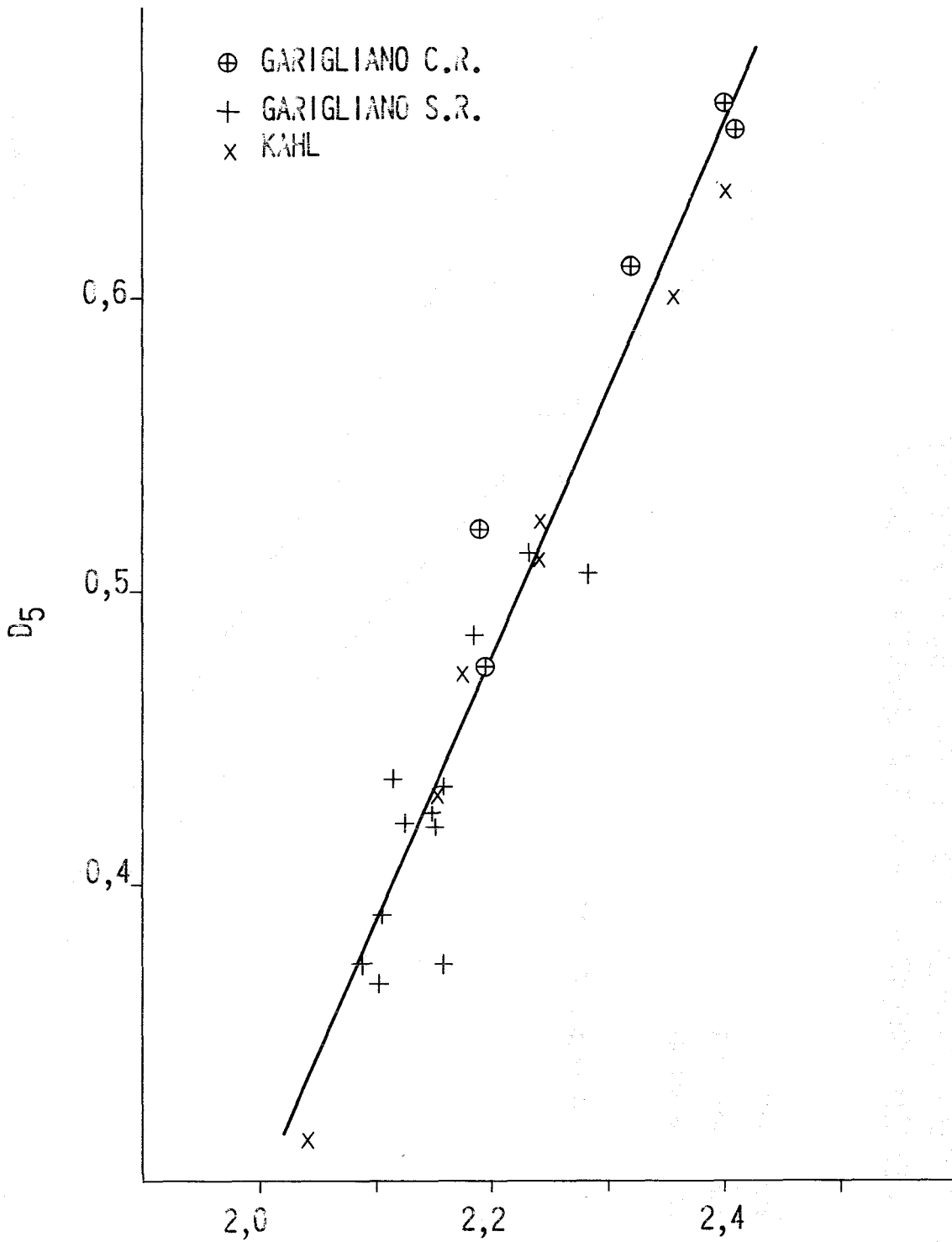
( BWR BOILING WATER REACTOR, HWR HEAVY WATER REACTOR, MTR MATERIAL TESTING REACTOR, FR FAST REACTOR )



6.2.4.

ABB.1 KORRELATION ZWISCHEN U236 / U238 ISOTOPENVERHÄLTNIS  
UND DEM ABBRAND  $F_5$  BZW. DEM GESAMTEN ABBRAND  $F_T$

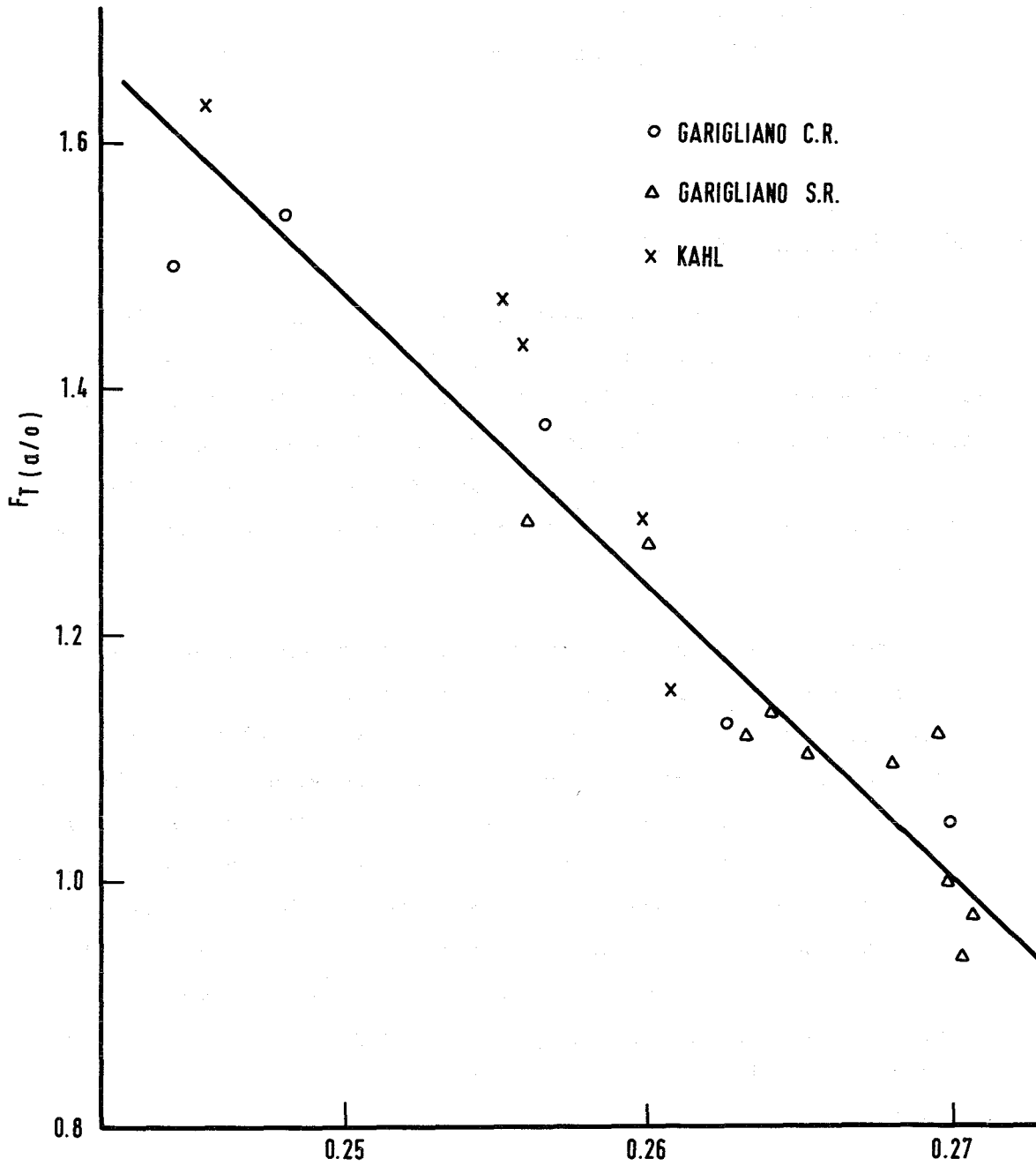




6.2.4.

Abb. 2

Kr-34/Kr-83 Atomverhältnis



6.2.4.

ABB. 3

Kr - 83 / Kr - 86 ATOMVERHÄLTNIS

6.2.5

Sonstige analytische Verfahren

A. von Baeckmann, A.H. Hawa, E. Mainka und H. Wertenbach  
Institut für Radiochemie, Gesellschaft für Kernforschung

6.2.5.1 Erprobung des Mikrocouloimeters

1968/69 wurde im LEM in Zusammenarbeit mit dem IHCh ein Mikro-coulometer entwickelt, dessen Prototyp Mitte 1970 fertiggestellt wurde. Nach Erprobung der Gerätefunktion führten wir zunächst die Versuche durch, die zur Bestimmung der Nachweisgrenze von Bedeutung sind, d.h. wir versuchten den Untergrundstrom zu bestimmen und zu reduzieren. Dieser besteht im wesentlichen aus den folgenden beiden Anteilen:

1. Der Anteil, den der über die Zeit fließende kontinuierliche Untergrundstrom  $i_u$  bildet. In diesem Anteil gehen alle die Faktoren ein, die auf den zeitlichen Ablauf der Reaktion einen Einfluß haben. So z.B. die Geometrie der Elektrolysenzelle (je kompakter die Zelle ist, desto schneller können die Reaktionen ablaufen). Außerdem ist auch die Art der benutzten Analysenlösung von Bedeutung. So hat zwar  $H_2SO_4$  nur einen kleinen kontinuierlichen Untergrund, aber da diese Säure mit Plutonium-IV Komplexe bildet, beträgt die Analysenzeit für den Reduktionsschritt mehr als 2 Stunden, wodurch natürlich der Untergrundstrom entsprechend wächst und die Bestimmung ungenauer wird. Hier ist nach unseren Versuchen  $HClO_4$  sicher vorzuziehen.
2. Der Hauptteil des Untergrundstroms rührt unter den jetzt bestehenden Bedingungen aber sicher von den Verunreinigungen her, sodaß wir schon bei 100  $\mu g$  Plutonium einen Fehler von etwa 2 % haben. Wir glauben, daß schon alleine durch den Lösevorgang in den Handschuhkästen ein Blindwert in dieser Größenordnung verursacht wird, der nur durch einen sehr hohen Arbeitsaufwand herabgedrückt werden könnte. Mit der bisherigen Coulometrie konnten wir Mengen bis zu 1 mg mit einem Fehler von etwa 0,5 % bestimmen.

#### 6.2.5.2 Teilautomatisierung der Uranbestimmung

Seit vielen Jahren wird bei uns die oxydimetrische Bestimmung von Uran in phosphorsaurem Milieu (1) ausgeführt. Dieses Verfahren wurde im Oktober 1970 durch den Einsatz eines Titroprinten E 475 der Fa. Metrom teilautomatisiert. Das Gerät führt die potentiometrische Titration automatisch durch. Auf einem Registrierstreifen wird das Volumen des zugegebenen Titriermittels zusammen mit den zugehörigen Potentialdifferenzen ausgedruckt. Das teilautomatisierte Verfahren arbeitet nach dem gleichen Prinzip wie die manuelle Titration; Reagenzzugabe, Reaktionszeit abwarten (durch entsprechende Zeitwahl kann dieser Schritt der ablaufenden Reaktion angepaßt werden), Potentialänderung feststellen. Der automatische Abgleich bei der Ermittlung der Potentialdifferenzen bewirkt außerdem eine zwangsläufige Anpassung der Titriergeschwindigkeit an die Steilheit der Titrationskurve, wobei für größere Potentialänderungen eine längere Zeitspanne für den Abgleichvorgang beansprucht wird. Die exakte Auswertung der digitalen Meßwerte erhöhte die Genauigkeit. So erzielten wir routinemäßig bei Konzentrationen von 10 mg U/ml und 8 Messungen nurmehr eine relative Standardabweichung von 0,052 %. Außerdem konnten wir durch die Teilautomatisierung die Nachweisempfindlichkeit auf 50 µg U/ml verbessern. Z.Zt. laufen Untersuchungen den Spurengehalt von Uran in Plutonium nach Abtrennung des Plutoniumüberschusses am Ionenaustauscher zu bestimmen. Auch wird der Einfluß von Spaltprodukten in hochradioaktiven Lösungen auf die Uranbestimmung untersucht.

#### Literatur zu 6.2.5.2

- 1) Lindner L., A. von Baeckmann, KFK 701 (EUR 3714 d) 1967

### 6.2.5.3 Untersuchungen zur Bestimmung von U-235 und Pu-239 in Abfalllösungen von Wiederaufbereitungsanlagen durch Neutronenaktivierungsanalyse

Für die Kontrolle des spaltbaren Materials ist auch die Bestimmung von U-235 und Pu-239 in Abfalllösungen von Wiederaufbereitungsanlagen von Bedeutung, obgleich hierfür keine besonders hohe Genauigkeit gefordert wird, da normalerweise nur sehr kleine Menge dieser Isotope in den Abfall gelangen.

Für die Ausführung dieser Bestimmung erscheint die Neutronenaktivierungsanalyse als geeignetes Verfahren, da sie sehr empfindlich ist und die Kernspaltung mit thermischen Neutronen eine für die Nuklide U-233, U-235, Pu-239 und Pu-241 charakteristische Reaktionen darstellt. Während man in konventionellen Wiederaufbereitungsanlagen die Anwesenheit von U-233 im allgemeinen ausschließen kann, wird das Pu-241/Pu-239-Verhältnis immer relativ klein sein, sodaß man die Anwesenheit von U-233 und Pu-241 vernachlässigen darf.

Die Bestimmung von U-235 und Pu-239 über die neutroneninduzierte Spaltung ist auf verschiedenem Wege möglich.

1. Messung der bei der Spaltung auftretenden Neutronen oder der verzögerten Neutronen.
2. Messung der bei der Spaltung auftretenden  $\gamma$ -Strahlung
3. Messung charakteristischer radioaktiver Spaltprodukte
4. Messung charakteristischer stabiler Spaltprodukte

Für die Bestimmung von spaltbarem Material in den hochaktiven Abfalllösungen erschien uns insbesondere das 3. Verfahren erfolgversprechend, wenn es gelingt,

1. charakteristische Spaltprodukte zu verwenden, die sich leicht von den übrigen Spaltprodukten und insbesondere von den im hochaktiven Abfall enthaltenen langlebigen Spaltprodukten abtrennen lassen und gut meßbar sind und
2. Spaltprodukte zu verwenden, die für die Spaltung von U-235 und Pu-239 sehr unterschiedliche Spaltausbeuten aufweisen, sodaß man die beiden Spaltreaktionen gut von einander unterscheiden kann.

Diese Bedingungen werden von den kurzlebigen Spaltedelgasen Kr-88 und Xe-138 relativ gut erfüllt. Während das Verhältnis der Spaltausbeuten von Kr-88 für U-235- und Pu-239-Spaltung bei etwa 2,5 : 1 liegt, beträgt das Verhältnis der Spaltausbeuten von Xe-138 für U-235- und Pu-239-Spaltung etwa 1,2, sodaß man durch Bestimmung des Kr-88/Xe-138-Verhältnisses nach der Neutronenaktivierung den Anteil der U-235-Spaltung und den der Pu-239-Spaltung relativ gut errechnen können sollte. Die Menge des gebildeten Xe-138 stellt unmittelbar ein Maß für die vorhandene Menge an U-235 und Pu-239 dar.

Bei Aufnahme der Versuche stellte sich heraus, daß es einfacher ist, die Aktivitäten des Rb-88 und des Cs-138 anstelle der des Kr-88 und des Xe-138 zu vermessen und aus ihren Verhältnissen auf die Aktivitätsverhältnisse der Mutteraktivitäten und damit auf das U-235/Pu-239-Verhältnis zurückzuschließen. Ein auf dieses Prinzip aufgebautes Arbeitsschema wurde inzwischen aufgestellt und mit der Aufnahme von Eichproben begonnen. Die ersten Ergebnisse zeigen, daß bei Einhaltung der folgenden Arbeitsbedingungen das relative Verhältnis der Linienintensitäten für die 1836 keV-Linie des Rb-88 und die 1426 keV-Linie des Cs-138 bei der Spaltung von Pu-239 bei 0,53 liegt, während es bei der Spaltung von U-235 1,1 beträgt. Die Versuche werden fortgesetzt.

Vorläufige Arbeitsbedingung:

5-30 µg U-235 oder Pu-239 werden als Nitratlösung 10 Minuten lang bei  $9 \times 10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> · sec im FR2 in einer Quarzampulle bestrahlt. Ca. 6 Minuten nach Bestrahlungsende wird die Bestrahlungsampulle geöffnet und die Spaltedelgase mit Heliumträrgas auf trockenisgekühlte Aktivkohle übergetrieben. Nach 3,5 Stunden werden die Reste des Spalt-Xenons und Spalt-Kryptons von der Aktivkohle bei + 100° mit Stickstoff abgetrieben. Nach weiteren 5 Minuten wird das γ-Spektrum mit einem lithiumgetriffeten Germanium-Detektor (ca. 30 cm<sup>3</sup> Volumen) gemessen und aus den Spektren das relative Verhältnis der Linien bei 1850 keV und 1426 keV bestimmt.

#### 6.2.5.4 Untersuchungen zur Frage der Probenstabilität

##### 6.2.5.4.1 Plutoniumdioxid

Plutonium wird zwischen Wiederaufbereitungsanlagen und Brennelementfabrikationsanlagen häufig in Form von Plutoniumdioxid transportiert, welches durch Glühen bei Temperaturen zwischen 300 und 600°C aus Plutoniumoxalat gewonnen wurde. Dieses Plutoniumoxid ist sehr oberflächenaktiv und hygroskopisch, wobei seine Reaktionsfähigkeit mit steigender Glühtemperatur abnimmt. Unsere Untersuchungen ergaben, daß das durch Glühen bei ca. 300°C gewonnene Plutoniumdioxid aus feuchter Atmosphäre innerhalb von 24 Stunden bis zu 7 Gewichtsprozent Wasser aufnehmen kann, welches an trockener Luft wieder abgegeben wird. Für die Bestimmung des Plutoniumgehaltes von Plutoniumdioxid ist es deshalb wichtig zu wissen, bei welcher relativen Luftfeuchtigkeit das Plutoniumdioxid vor der Probenahme gelagert wurde, damit bei den Analysen in den Boxen der gleiche Wert eingestellt werden kann.

##### 6.2.5.4.2 Eingangslösungen von Wiederaufbereitungsanlagen

Eingangslösungen von Wiederaufbereitungsanlagen sind schwach salpetersauer und sie enthalten neben Plutonium die 100 bis 1000fache Menge Uran sowie zahlreiche Spaltprodukte. Durch die hohen Spaltproduktaktivitäten werden die Lösungen autoradiolytisch zersetzt, sodaß sie sich zur Lagerung nicht eignen. Die autoradiolytische Zersetzung führt einerseits zu einem Verbrauch an Lösungsmittel - also zu einer Erhöhung der Uran- und Plutoniumkonzentrationen - , andererseits zu einer Erniedrigung der Wasserstoffionenkonzentrationen, was schließlich zum Ausfallen des Plutoniums führt. Es wurden Versuche aufgenommen festzustellen, durch welche Maßnahmen (Verdünnen, Erhöhung der Wasserstoff-Ionenkonzentration usw.) die Lagerungsbeständigkeit derartiger Lösungen erhöht werden kann.



#### 6.2.5.4.3 Lagerung von Analysenproben in Polyäthylenfläschchen

Bei der Lagerung von Analysenproben in Polyäthylenfläschchen tritt eine Verdampfung des Lösungsmittels durch die Wände und durch den Schraubverschluß hindurch auf, welches zu einer Erhöhung der Konzentration der Metallionen in der Lösung führt. Es wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, diesen Effekt quantitativ zu bestimmen. Dabei stellte sich heraus, daß die einzelnen Polyäthylenfläschchen sich sehr unterschiedlich verhalten und die Verluste in einigen Fläschchen bis zu 3mal so groß waren wie in anderen. Tabelle 1 gibt die mittleren Verluste für die erste Versuchsreihe wieder. Wie man sieht, sind die Verluste in einem gut belüfteten Raum (Abzug) größer als in einer geschlossenen Box. Auch ist der prozentuale Verlust aus großen Volumina geringer als aus kleinen. Tabelle 2 enthält die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe: Durch die Aufnahme von Staub nimmt das Gewicht der leeren Probeflächen langsam zu, während die Gewichte der Fläschchen mit Lösung wegen der Verdampfung der Lösung konstant abnehmen. Am geringsten waren die Verdampfungsverluste aus Glasfläschchen. Insgesamt zeigt sich aber, daß die Verdampfungsverluste relativ gering sind und nur bei Lagerzeiten über 30 Tage ins Gewicht fallen.

Abdampfverluste in Gewichtsprozenten

Zeit (Tage)	Fläschchen im Abzug		Fläschchen in geschl. Box	
	5 ml	10 ml	5 ml	10 ml
4	0,012	0,011	0,002	0,000
7	0,046	0,037	0,037	0,018
11	0,064	0,056	0,054	0,026
15	0,079	0,061	0,062	0,031
18	0,088	0,067	0,068	0,033
25	0,132	0,096	0,087	0,042
54	0,332	0,109	0,215	0,084
67	0,514	0,143	0,349	0,124
72	0,526	0,150	0,353	0,126

Tabelle 6.2.5.1: Verdampfung von 5 n HNO<sub>3</sub> aus geschlossenen PÄ-Fläschchen.

Gefäß	Ort	Inhalt	Vers. Dauer	Gewichts- änderung mg/d
10 ml PÄ	Labor	Luft	114 d	+0,1-0,2
50 ml PÄ	Labor	Luft	114 d	+0,1-0,2
50 ml PÄ	Abzug	Luft	114 d	+0,4-0,5
10 ml PÄ <sup>1)</sup>	Abzug	H <sub>2</sub> O 10 ml	227 d	-0,3-0,4
10 ml PÄ <sup>1)</sup>	Labor	HNO <sub>3</sub> 10 ml	227 d	-0,2
10 ml PÄ	Labor	H <sub>2</sub> O 10 ml	227 d	-0,1-0,2
10 ml PÄ	Labor	HNO <sub>3</sub> 10 ml	227 d	-0,1-0,2
50 ml PÄ	Abzug	HNO <sub>3</sub> 10 ml	114 d	-0,3
50 ml PÄ	Labor	HNO <sub>3</sub> 10 ml	114 d	-0,2-0,4
50 ml PÄ	Abzug	HNO <sub>3</sub> 5 ml + FP <sup>2)</sup>	120 d	-0,2-1,3
50 ml PÄ	Abzug	HNO <sub>3</sub> 5 ml + FP <sup>2)</sup>	110 d	-0,4-1,5
Glas <sup>3)</sup>	Labor	HNO <sub>3</sub> 10 ml	28 d	-0,1-+0,1

1) Polyäthylenfläschchen mit parafiniertem Verschuß

2) 5 n HNO<sub>3</sub> mit ca. 150 µCi Spaltprodukte

3) Glasfläschchen der Firma Kimax mit Schraubdeckel

Tabelle 6.2.5.2: Verdampfung von Wasser bzw. 5 n HNO<sub>3</sub> aus geschlossenen Fläschchen

Abschnitt IV

(D.Gupta, IAR)

- 7. Internationale Zusammenarbeit
- 7.1 Assoziation GfK-EURATOM
- 7.2 Symposium der IAEA in Karlsruhe
- 7.3 Zusammenarbeit mit der IAEA



## 7. Internationale Zusammenarbeit

### 7.1 Assoziation EURATOM-GfK

Die F.+E.-Arbeiten im Rahmen der Assoziation EURATOM-GfK über Spaltstoffflußkontrolle konnten weiter ausgebaut werden. Durch regelmäßige Sitzungen des Lenkungsausschusses wurden die Arbeiten koordiniert und durch gegenseitige Besuche der Wissenschaftler zwischen den EURATOM-Zentren Ispra und Karlsruhe und der GfK aufeinander abgestimmt. Im Laufe des Jahres 1970 wurde die EURATOM-Assoziation im Gebiet der F.+E.-Arbeiten über Überwachung um CNEN, Italien, und CEN, Mol, erweitert.

### 7.2 IAEA-Symposium

Im Juli 1970 fand in Karlsruhe ein wissenschaftliches Symposium über "Fort-schritte der Überwachungstechniken" statt. Veranstalter war die Atomenergie-Agentur in Wien in Zusammenarbeit mit der deutschen Regierung. Etwa 200 Wissen-schaftler aus 30 Staaten und mehreren internationalen Organisationen nahmen an dem Symposium teil. Seit den Bemühungen mehrerer nationaler und internationaler Organisationen, ein Überwachungssystem auf wissenschaftlich-technischer Basis zu entwickeln, ist dieses Symposium das erste, in dem die bis dahin durchge-führten Arbeiten auf allen Gebieten der Spaltstoffüberwachung in internationalem Rahmen (die Ostblockstaaten waren durch die Tschechoslowakei, Jugoslawien, Bulgarien, die UdSSR und Ungarn vertreten) erörtert wurden. Die Tatsache, daß die IAEA Karlsruhe als Tagungsort für dieses Symposium gewählt hat, wurde im allgemeinen von seiten der Mitgliedstaaten der IAEA als eine Anerkennung der hier durchgeführten Forschungs- und Entwicklungsarbeiten auf dem Gebiet der Spaltstoffflußkontrolle gewertet.

Insgesamt wurden in acht Arbeitssitzungen 68 Papers vorgetragen, davon 14 aus Deutschland. Außerdem wurden 2 weitere Papers aus Deutschland als Abstracts angenommen, die in den endgültigen Proceedings für das Symposium neben den vorgetragenen Papers aufgenommen worden sind. Von den 14 deutschen Beiträgen hatten die Mitglieder der Gruppe Kontrollanalyse an 9 Beiträgen mitgearbeitet [7-15]. Ein zusammenfassender Überblick über das Symposium ist in Ref. [16] gegeben.

### 7.3 Zusammenarbeit mit der IAEA; Beratungen in Wien

Im Jahre 1970 veranstaltete die IAEA in Wien im Rahmen ihrer Überwachungs-tätigkeiten zwei Arbeitspanels über Anlagedaten bzw. Verifikationstätigkeiten. Zu beiden Panels waren Mitglieder der Gruppe Kontrollanalyse zur Teilnahme eingeladen. In den Empfehlungen dieser Panels, die die IAEA-Vorstellungen eines Überwachungssystems weitgehend beeinflusst hatten, konnten die Hauptlinien des in Karlsruhe entwickelten Systems sowie das Anliegen der deutschen Kern-industrie eingebaut werden.

Im Rahmen eines Vertrages beauftragte die IAEA diese Gruppe, Überwachungsmaß-nahmen in einer Pu-Fabrikationsanlage auszuarbeiten. Es wurden in enger Zusammen-arbeit mit den einschlägigen Fabrikationsfirmen in Deutschland verschiedene Überwachungsmaßnahmen erarbeitet. Dazu wurde ein Simulationsprogramm zum Studium des Prozeßablaufes entworfen sowie ein Protokoll- und Berichterstattungssystem entwickelt. Der Vertrag läuft im Februar 1971 aus. Dann wird ein Bericht mit den vorgeschlagenen Maßnahmen und dem dazugehörigen Überwachungsaufwand der IAEA vorgelegt.

Im April 1970 gründete der Gouverneursrat der IAEA ein Safeguardskomitee, das den Gouverneursrat in den folgenden zwei Bereichen beraten bzw. unterstützen sollte:

- a) Die Verantwortung der IAEA für die Durchführung von Überwachungsmaßnahmen in einzelnen Staaten, die den NV-Vertrag ratifiziert und dadurch einer Überwachung durch IAEA zugestimmt haben,
- b) Entwurf des Vertragstextes, der als Grundlage für die Aufnahme des IAEA-Überwachungssystems im Rahmen des Artikels 2 des NV-Vertrages dienen sollte.

Jedes Mitglied der IAEA konnte auch ein Mitglied des Safeguards-Komitees sein. Verschiedene Mitglieder der Gruppe Kontrollanalyse nahmen als Mitglieder der deutschen Delegation an den Verhandlungen dieses Komitees teil. Etwa 50 Staaten waren Mitglieder dieses Komitees. Bei den Beratungen waren auch der General-direktor sowie der Generalinspektor der IAEA ständig anwesend. Als Hauptdiskus-sionsbasis diente ein Vertragsentwurf, der von dem Sekretariat der IAEA ausge-arbeitet wurde. Das Komitee tagte zwischen Juni 1970 und Januar 1971 mit einigen Unterbrechungen etwa 75 mal, um die Änderungsvorschläge der Mitglieder des Komitees zu diesem Entwurf zu erörtern sowie neue Texte des Modellvertrages zu formulieren.

Mit Ausnahme der Finanzierungsfragen konnten sowohl der allgemeine als auch der technische Teil des Vertrages während dieser Zeit erarbeitet werden. Bis hierher zeichneten sich alle Diskussionen in dem Komitee über den Vertragsentwurf durch Sachlichkeit und Objektivität aus.

Der bis Ende 1970 vorliegende Vertragsentwurf sieht eine IAEA Verifikation eines nationalen Überwachungssystems vor mit dem Ziel, eine Abzweigung signifikanter Mengen nuklearen Materials aus dem friedlichen Sektor der Kernenergie zur Herstellung von Kernwaffen oder für unbekannte Zwecke möglichst frühzeitig zu entdecken und damit vor einer Abzweigung abzuschrecken. Von einer Verhinderung (Art. III des NV-Vertrages) wird nicht gesprochen, da die IAEA nicht über die erforderlichen Rechte auf den Hoheitsgebieten der Mitgliedsstaaten verfügt, eine Abzweigung zu verhindern. Dies bleibt dem nationalen Überwachungssystem vorbehalten, das die drei Überwachungsmaßnahmen:

- i) Materialbilanz
- ii) Containmentmaßnahmen und
- iii) physische Überwachung (surveillance)

in geeigneter Kombination anwenden soll.

Vier Schritte sind für die Durchführung der IAEA Verifikationstätigkeiten vorgesehen, die in den sogenannten "Subsidiary Arrangements" mit den einzelnen Mitgliedsstaaten ohne Änderung des Hauptabkommens ausgehandelt werden sollen:

1. Prüfung von Unterlagen über allgemeine Anlagenauslegung und das angewandte Überwachungssystem vor Inbetriebnahme.
2. Prüfung des Protokollsystems in der Anlage während des Betriebs.
3. Auswertung und Prüfung der Berichte des nationalen Systems.
4. Inspektionen auf ad hoc- und Routinebasis.

Dabei konnten obere Grenzen der Routineinspektionen in Inspektor-Manntagen pro Jahr und Anlage [IMT/a] wie folgt festgelegt werden:

- i) Reaktoren und Lager 50 [IMT/a]
- ii) für Anlagen, die Pu oder Uran mit Anreicherungen  $> 5\%$  U-235  $30 \times \sqrt{E}$  [IMT/a]
- iii) alle sonstigen Anlagen  $100 + 0,4 \cdot E$  [IMT/a]

wobei E das Anlageninventar bzw. der Jahresdurchsatz - je nachdem, was größer ist - in kg<sub>eff</sub> ist.

In der jetzigen Form der beiden Teile des Modellvertrages konnten die Vorstellungen über Überwachungsmaßnahmen, die im Rahmen des Projektes Spaltstoffflußkontrolle in Karlsruhe entwickelt worden sind, weitgehend eingebaut werden. Nach Beendigung der Sitzungen, die bis Ende März zu erwarten ist, wird ein detaillierter Bericht zusammengestellt.